



**De l'imagerie chimique à la micro-cartographie
Pression-Température-Déformation : évolution
minéralogique et transport de matière dans des systèmes
en déséquilibre thermomécanique.Applications aux
métapélites et aux matériaux de stockage de déchets
radioactifs**

Vincent de Andrade

► **To cite this version:**

Vincent de Andrade. De l'imagerie chimique à la micro-cartographie Pression-Température-Déformation : évolution minéralogique et transport de matière dans des systèmes en déséquilibre thermomécanique.Applications aux métapélites et aux matériaux de stockage de déchets radioactifs. Géologie appliquée. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00135186

HAL Id: tel-00135186

<https://theses.hal.science/tel-00135186>

Submitted on 6 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2006

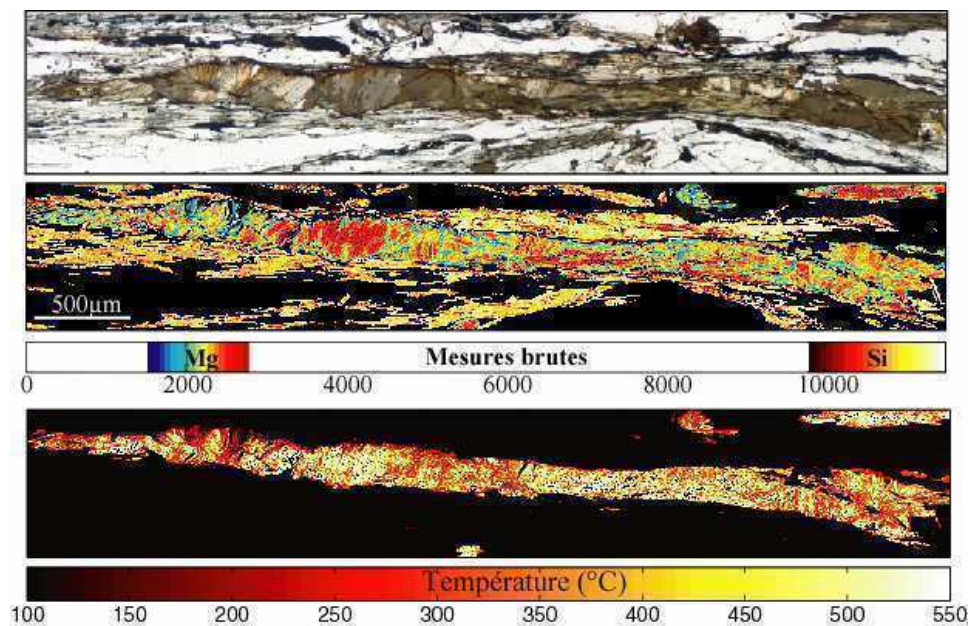
Thèse pour l'obtention du diplôme de doctorat en Sciences de la Terre

présentée par

Vincent De Andrade

De l'imagerie chimique à la micro-cartographie Pression-
Température-Déformation : évolution minéralogique et transport
de matière dans des systèmes en déséquilibre thermomécanique

Applications aux métapélites et aux matériaux de stockage de déchets radioactifs



soutenue le 10 mars 2006 devant le jury composé de :

Christian de Capitani	Rapporteur
Bruno Goffé	Rapporteur
Patrick O'Brien	Examineur
Denis Gapais	Examineur
Gaston Godard	Examineur
Olivier Vidal	Directeur de thèse
Éric Lewin	Co-directeur de thèse
Michel Jullien	Invité

Remerciements

Lorsque je regarde mon parcours de ces dernières années, je m'aperçois qu'il n'aurait pu se faire sans un certain nombre de mains qui m'ont été tendues. Je tiens donc à remercier tout d'abord les Lyonnais Véronique Gardien et Gweltaz Mahéo qui m'ont encadré en maîtrise, soutenu et orienté vers Olivier Vidal et Eric Lewin, mes deux chers directeurs de thèse. Je les remercie chaleureusement pour leur encadrement exemplaire. Leurs qualités scientifiques complémentaires conjuguées à leur disponibilité permanente ont facilité ma formation et m'ont permis de me sortir au mieux des difficultés inhérentes à toutes thèses.

Je les remercie également de m'avoir mis en relation avec leurs connaissances, notamment les Parisiens du laboratoire de tectonique de Paris VI : le gentleman géologue Philippe Agard, Loïc Labrousse et Bruno Goffé (ENS Paris) avec qui j'ai passé de très bons moments lors de la mission de terrain perdue dans les hautes latitudes du Spitzberg. Philippe Agard aura en quelque sorte joué le rôle d'un co-directeur de thèse en me permettant de l'accompagner sur le terrain, en me conseillant et en me fournissant des échantillons de premier choix. Merci aussi à Teddy Parra (IFP) pour ses précieux conseils sur la thermodynamique et pour un certain nombre de scripts informatiques qu'il m'a fait parvenir.

Je remercie également Manu Muñoz de m'avoir impliqué dans une expérience à l'ESRF, ainsi que pour son aide concernant la recherche de post-doc.

Ce travail de thèse a été ponctué de bon nombre de séjours dans des laboratoires microsondes. Je remercie les ingénieurs Jean-Luc De Vidal (du laboratoire Magmas et Volcans de Clermont Ferrand), Michel Fialin et Frédéric Couffignal (de Camparis, Paris VI) pour leur patience face à mes nombreuses sollicitations.

Merci à Michel Jullien du CEA de Cadarache pour cette coopération et pour les échantillons de Stripa qu'il a mis à ma disposition.

Ces trois années n'auraient pu être aussi agréables sans la bonne humeur et la solidarité de tous les d'jeunes du LGCA. Merci à Jean-Chris et Shasa qui ont partagé avec moi ce magnifique bureau de l'ex union soviétique et gentiment souri à mes blagues pendant 3 et 1 ans. Merci à Mika pour ses incroyables (mais vraies) histoires hebdomadaires, à Super TomTom, mon compagnon de cordée de ne m'avoir jamais laissé tomber, à Bardhyl, mon albanais préféré (en même temps, j'en connais qu'un !) pour son humour (albanais ?), les bretons François, Marion, Yvi et Jean-Phi pour leur esprit festif, Seb et Thomas les thésards

qui ont choisi Ski de Randonnée comme cours de l'Ecole Doctorale, sans oublier Manu Martelat, Jérémie 1, Jérémie 2, Lucile, James, Philippe, Hugues, Julie, Magali, Benoît, Mathieu, Bénédicte, Eloïse et les étrangers : Andréa, Abir, Chaker et Ananta qui ont amené une rafraîchissante diversité culturelle. Merci à Rodolphe et Mathieu, les deux informaticiens de choc qui m'ont tant de fois sauvé de ce &!%# LINUX, Pascale Talour pour son aide concernant les recherches bibliographiques. Merci aux membres du LGCA qui ont contribué à la bonne ambiance générale. Une amicale pensée pour François Martineau.

Je remercie pour finir ma famille pour tout ce qu'elle m'a apportée. Enfin, merci à Carole, ma première supportrice, toujours présente même dans les moments difficiles.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------------	---

PARTIE I : Synthèse bibliographique et méthodes développées pour le traitement des images microsonde RX.....	9
--	---

1. Les microsondes électroniques.....	11
1.1. Principe.....	11
1.2. Les différents types de spectromètres	11
1.2.1. Spectromètre EDS	12
1.2.2. Spectromètre WDS	13
1.2.3. Comparaison des spectromètres WDS / EDS	13
1.3. Les cartes élémentaires ou images RX.....	16
1.4. Précision des mesures.....	16
1.5. Optimisation des conditions analytiques pour l'imagerie	18
1.5.1. Réglage du faisceau électronique pour l'imagerie RX.....	19
1.5.2. Quelques tests sur les conditions analytiques pour l'imagerie RX	21
2. De la mesure à la quantification des images RX.....	25
2.1. Quantification des images RX.....	25
2.1.1. Correction du temps mort des spectromètres	26
2.1.2. Correction du bruit de fond	27
2.1.3. Modèle de Love and Scott dérivé de ZAF	29
2.1.4. Equation de Castaing adaptée	30
2.1.5. Représentation des données quantifiées	35
2.2. Filtrage des analyses.....	36
3. Technique de thermodynamique appliquée aux images RX.....	39
3.1. Méthodes d'estimation thermobarométrique	39
3.2. Technique des multi-équilibres appliquée aux images RX.....	43
4. Estimation de la précision des calculs P-T.....	44

PARTIE II : Application des images RX sur des objets naturels ayant subis différents types de métamorphisme : schiste vert, schiste bleu et éclogitique	61
---	----

1. Premières imageries de la température de formation de minéraux : apport à la compréhension du métamorphisme.....	65
1.1. Article 1: Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples.	65
2. Quantification du rapport $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$: obtention de la première cartographie μ -XANES à l'énergie $\text{K}\alpha$ du fer	80
2.1. Article 2 : Redox and speciation micro-mapping using dispersive X-ray absorption	

spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section .	82
3. Etude thermodynamique approfondie de la métapélite de Sambagawa.....	93
3.1. Article 3 : P-T-deformation-Fe ³⁺ /Fe ²⁺ mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping: application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan).....	96
4. Etude de la zone relique de Haute Pression Basse Température de la chaîne Calédonienne sur l'île du Spitzberg	118
4.1. Cadre géologique.....	118
4.2. Description structurale de Motalafjella	121
4.3. Description minéralogique et histoire P-T	127
4.4. Variations spatiales de composition dans un échantillon de l'unité supérieure éclogitique de la formation Hecla Hoek.....	132
 PARTIE III : Application au domaine industriel: étude des argiles utilisées pour le stockage de déchets nucléaires	153
1. Présentation du dispositif expérimental de Stripa	155
2. Interprétations des images RX de la simulation analogique	157
2.1. Interprétation qualitative	160
2.2. Approche quantitative	163
2.3. Quantification de la diffusion du Fe dans les nodules	168
2.3.1. Equation de la diffusion dans le cas d'une sphère homogène (modèle 3D sphérique)	168
2.3.2. Modélisation numérique 2D par éléments finis	171
 CONCLUSION	177
Bilan et principaux résultats :.....	179
Perspectives :.....	181
 BIBLIOGRAPHIE	185

RESUME

Les roches métamorphiques ou les matériaux industriels voient leur composition minéralogique évoluer lorsqu'ils sont soumis à des déséquilibres thermomécaniques, c'est-à-dire à une évolution spatiale ou temporelle de la pression et de la température, ou des déséquilibres chimiques comme des variations des conditions redox, du pH... Par exemple, à basse température, les roches sous l'influence des processus métamorphiques ne se rééquilibrent que partiellement, sauvegardant ainsi des équilibres thermodynamiques de manière locale et augmentant leurs hétérogénéités chimiques spatiales. La compréhension de tels systèmes en évolution P-T et le déchiffrement des modalités de leur évolution minéralogique impliquent de reconnaître et de caractériser la taille de ces « paléo équilibres » locaux, et donc d'avoir une information chimique spatiale au moins en 2 dimensions. Afin d'obtenir cette information, des images microsondes de fluorescence X ont été utilisées. Pour accroître leur potentiel et les employer à des fins thermobarométriques, des scripts informatiques ont alors été développés sous Matlab. Ils permettent de quantifier ces images semi-quantitatives mais également de les coupler avec la technique thermodynamique des multi-équilibres afin de produire des cartes de P-T de formation des minéraux.

Comme le montrent les premières applications réalisées sur deux métapélites provenant de la ceinture schiste bleu de Sambagawa au Japon et de la zone éclogitique préservée de la chaîne Calédonienne au Spitzberg, les cartes chimiques quantitatives sont très riches d'enseignement sur l'histoire métamorphique d'une roche. De ces cartes chimiques ont été dérivées des cartes de P-T-temps-redox-déformation d'échantillons, permettant de caractériser les conditions P-T de formation des minéraux et donc le chemin P-T de l'échantillon, l'état d'oxydation du fer dans la phase chlorite, de souligner la relation entre déformation et cristallisation, de proposer une chronologie relative de cristallisation des minéraux et des déformations. La carte de la teneur en Fe^{3+} dans les chlorites calculée par la thermodynamique a également été validée grâce à une cartographie μ -XANES au seuil K du fer mesurée à l'ESRF (ID24) avec une méthode innovante.

La dernière application concerne une étude expérimentale de matériaux argileux, principaux constituants d'un modèle analogique d'un type de site de stockage de déchets nucléaires. Les images chimiques ont permis de caractériser en 2 dimensions l'évolution minéralogique des argiles vers des pôles riches en fer. Elles ont également été utilisées comme données de base pour la réalisation d'un modèle numérique 2D par éléments finis visant à estimer le coefficient de diffusion du fer dans les argiles à basse température, donnée importante pour modéliser la déstabilisation au cours du temps d'un site de stockage de déchets radioactifs.

Mots clés : thermobarométrie, thermodynamique, métamorphisme, imagerie, microsonde électronique, rayons X, métapélite, argile, schiste bleu, éclogite, stockage de déchets radioactifs, rayonnement synchrotron.

INTRODUCTION

Les roches sont des ensembles minéralogiques qui évoluent tout au long de leur histoire afin de s'adapter aux variations physicochimiques de leur milieu. Tout système qui subit diverses contraintes devient instable et tend à retrouver un certain équilibre. Pour les roches, cette rééquilibration se manifeste par une baisse de leur énergie interne consécutive à des réactions minéralogiques. Ces réactions tributaires des lois de la cinétique se traduisent soit par la transformation d'une phase minéralogique en un polymorphe, soit par de la diffusion solide-solide de cations dans les réseaux cristallins ou encore par la déstabilisation d'assemblages minéralogiques engendrant la cristallisation de nouvelles paragenèses. On nomme l'ensemble de ces processus le « métamorphisme ».

L'objectif principal de cette thèse est de modéliser les processus métamorphiques opérant dans des systèmes minéralogiques en déséquilibre thermique et barométrique, spatial et temporel, soumis ou non à la déformation. La compréhension de l'évolution des minéraux renseigne directement sur les processus géodynamiques à grande échelle responsables des déséquilibres subis par les roches. La modélisation permet également de jouer un rôle prédictif particulièrement intéressant pour l'industrie en offrant la possibilité d'estimer dans le temps le comportement d'un matériau soumis à des conditions de pression (P), de température (T), de redox et de chimie particulières. Durant cette thèse, les objets d'étude sur lesquels nous nous sommes focalisés sont des roches issues de prismes orogéniques typiques des zones de convergence métamorphisées le long de gradients géothermiques faibles (entre 7 et 15 °C/km). Nous cherchons à caractériser de manière fine l'histoire P-T de ces roches afin de mieux comprendre les mécanismes conduisant à leur exhumation depuis des profondeurs pouvant dépasser les 100 km, le long de grands cisaillements ductiles et sur des échelles de temps de l'ordre de la dizaine de millions d'années. Dans un but plus appliqué, nous avons également étudié en collaboration avec le CEA des argiles de barrières ouvragées utilisées pour le stockage des déchets nucléaires ayant subi un métamorphisme de très basse T sur un temps très court à l'échelle géologique. La finalité de cette étude est de caractériser les transformations minéralogiques, et par conséquent structurales de ces argiles réputées pour être réactives au contact de corps riches en fer dans un système saturé par les fluides. Nous avons mis en évidence le comportement inattendu de plusieurs éléments majeurs, et notamment celui du fer et de la silice, particulièrement importants dans les barrières ouvragées car ils sont les constituants des deux premières barrières à l'expansion des radionucléides.

Pour faire le lien entre les variables intensives d'un système chimique (que sont P et T) et la composition des minéraux, nous utilisons la thermodynamique. Les roches que nous avons étudiées montrent des pics de métamorphisme n'excédant pas les 550 °C. Or, à ces relativement basses T, les équilibres thermodynamiques sont locaux au sein des roches en évolution P-T (Vidal et Parra, 2000). L'équilibre thermodynamique est alors maintenu par la cristallisation de nouveaux grains montrant une composition différente de ceux préexistants, plutôt que par un changement de composition des minéraux par diffusion. Il en résulte la formation d'une mosaïque d'équilibres locaux différents impliquant des minéraux de composition variée qui se sont formés à différents moments, et qui coexistent de manière métastable (hors de l'équilibre). Nous cherchons alors à estimer la longueur d'onde caractéristique de ces domaines où l'équilibre thermodynamique est atteint. La compréhension de systèmes en évolution P-T et le déchiffrage des modalités de leur évolution minéralogique impliquent la reconnaissance et la caractérisation de l'échelle de ces équilibres locaux.

Caractériser les équilibres locaux et remonter aux conditions P-T correspondantes grâce aux lois de la thermodynamique nécessite de connaître la chimie des minéraux. Pour cela, les pétrographes ont en général recouru aux analyses microsondes ponctuelles acquises sur des sections minces polies de roches. Même si une séance d'analyse est ponctuée de bon nombre de mesure, on obtient au final qu'une vision très parcellaire de la chimie d'un échantillon. En effet, les lames minces étudiées mesurent environ $2.5 \times 4 \text{ cm}^2$ alors qu'une centaine d'analyses couvre la surface de $400 \text{ }\mu\text{m}^2$ environ, soit une partie infime de l'échantillon. De plus, les variations spatiales des éléments dans certains types de roches peuvent être de l'ordre de $5 \text{ }\mu\text{m}$, voir moins. Il est alors très difficile de comprendre la logique des répartitions élémentaires, de reconstituer le puzzle des équilibres locaux et donc de comprendre la genèse de l'ensemble des minéraux d'une roche avec simplement une centaine d'analyses éparées. Pour obtenir une vision continue du système chimique étudié au moins en 2 dimensions, nous avons utilisé des images de fluorescence rayon X (RX) acquises à l'aide de microsondes électroniques. Pour une zone balayée par le faisceau électronique, on obtient une image RX par élément analysé où chaque pixel correspond à une mesure brute de l'élément. Nous avons alors développé une série de programmes intégrant le traitement de ces images chimiques (ou matrices) ainsi que des fonctions thermodynamiques compatibles avec elles.

La première partie de ce mémoire traite de l'ensemble des méthodes développées aboutissant à l'obtention de cartes de composition fiables et à la mise en forme de divers outils, principalement thermodynamiques, de manière à ce qu'ils soient compatibles avec ces cartes. Nous débutons par une synthèse bibliographique sur les microsondes et l'imagerie RX. Un point délicat abordé concerne l'obtention d'images RX suffisamment précises pour mettre en évidence de faibles variations chimiques. Plus une analyse est longue, plus sa précision est importante. Le temps est alors un facteur limitant puisque nous acquérons des images constituées de 100000 à 200000 analyses. Pour gagner à la fois de la précision et du temps sur une analyse, le seul moyen est de modifier les caractéristiques du courant du faisceau électronique. Cependant, certaines modifications peuvent s'avérer néfastes. Une série de tests ayant pour but d'optimiser les conditions analytiques a donc été menée.

Nous présentons ensuite différentes méthodes pour quantifier les images RX brutes semi - quantitatives. De la qualité de la quantification dépend la justesse des analyses. Trois méthodes dont le modèle classique ZAF (méthode utilisant plusieurs lois empiriques (Philibert et Tixier (1975), Heinrich (1966, 1987), etc.) et un de ses dérivés, le modèle de Love and Scott (Love et Scott (1978)), ont été programmés. Ces modèles de correction des effets de matrice, c'est-à-dire des interactions atomiques comme l'absorption, la rétrodiffusion et la fluorescence des rayons X, utilisent des équations physiques empiriques calibrées pour des conditions analytiques précises. Nous avons alors programmé une troisième méthode de quantification plus souple que les modèles plus classiques, donnant des résultats satisfaisant dans les conditions analytiques particulières définies pour l'imagerie.

Ces méthodes de quantification sont accompagnées de deux sous-programmes. Le premier attribue sur des critères statistiques chaque analyse de l'image à une phase, créant ainsi les masques des phases. Ces masques sont très importants pour la suite car ils permettent de cibler un calcul ou une fonction sur une phase choisie. Ils sont par exemple nécessaires à l'utilisation du 2^{ème} sous-programme. Ce dernier filtre les analyses mal attribuées à une phase en se basant sur des critères pétrologiques. Il vérifie qu'elles répondent à des équations issues de formules structurales de pôles purs de la phase à laquelle elles sont associées. Ces 3 programmes conduisent à l'obtention de cartes de composition fiables où chaque pixel est attribué après filtrage à une phase.

La deuxième étape de la méthodologie consiste à intégrer des fonctions thermodynamiques à ces images. Les programmes développés permettent de calculer la fonction de base du ΔG de réaction (variation d'énergie libre de Gibbs) et d'utiliser la

méthode des multi-équilibres sous Matlab de manière automatique sur les milliers d'analyses des cartes de composition. La précision des calculs P-T issus de cette méthode est estimée par l'approche de Monte Carlo (propagation d'erreur par tirage aléatoire). Nous proposons également un algorithme permettant d'optimiser le ΔG de réaction en fonction de tous ses paramètres (P, T, composition des phases). Afin de mieux cerner les résultats et l'influence des conditions initiales de la fonction d'optimisation, une étude du comportement du ΔG dans un espace multidimensionnel a été menée en parallèle.

L'utilisation de l'ensemble de ces algorithmes a permis dans **la deuxième partie** de mener deux études thermodynamiques et microstructurales sur des échantillons naturels constitués essentiellement de phyllosilicates. Lors de la sélection des échantillons, nous nous sommes focalisés essentiellement sur les phases minéralogiques **chlorites** (Chl) et **phengites** (Phg) pour trois raisons majeures. Tout d'abord, ces minéraux sont ubiquistes dans la plupart des roches métamorphiques. De plus, leurs données thermodynamiques sont connues pour bon nombre de leurs pôles purs (Vidal *et al.* (2001), Parra *et al.* (2002)). Enfin, ces phases montrent une importante gamme de variabilité chimique qui semble corrélée aux microstructures, justifiant ainsi parfaitement l'utilisation de l'imagerie RX.

La première étude concerne une métapélite provenant de la ceinture schiste bleu de Sambagawa, sur l'île japonaise de Shikoku. Cette roche est un bon objet pour tester nos méthodes car l'histoire géologique de l'île est déjà relativement bien connue. La zone imagée comporte une queue de cristallisation de Chl millimétrique entourée de Phg. Nous présentons la première carte de température de formation des Chl calculée à partir d'images RX quantitatives de composition. Ces calculs prennent en compte, par le biais d'une méthode basée sur les calculs thermodynamiques, un pourcentage de Fe^{3+} dans la formule structurale des Chl. Cette méthode a été validée grâce à la mise au point d'un dispositif expérimental sur la ligne ID-24 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) permettant d'acquérir très rapidement une grande quantité de spectres XANES dans le but de créer une image de l'état d'oxydation du fer. Nous avons également été en mesure de définir des plages minéralogiques où les Chl et les Phg étaient en équilibre thermodynamique. Au final, la combinaison des images RX aux méthodes de calcul des multi-équilibres a produit des cartes de P-T- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -déformation.

Il s'ensuit une étude géologique complète de la seule zone métamorphique de haute P basse T schiste bleu et éclogitique héritée de l'orogène Calédonienne au niveau des hautes

latitudes du Spitzberg. Nous soulignons ici la complémentarité de nos outils basés sur les cartographies RX quantitatives avec une étude géologique classique. La métapélite choisie pour l'imagerie est très similaire à l'échantillon de Sambagawa par sa structure et sa composition. Des cartes de P-T- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -déformation ont été calculées à l'aide des équilibres chlorite - chloritoïde (Chl-Cld) permettant ainsi de tracer un chemin rétrograde continu de l'unité étudiée. De plus, ces cartes illustrent remarquablement le rôle majeur d'une bande de cisaillement sur la cinétique des réactions, induisant localement des néocristallisations et la déstabilisation de minéraux métastables.

Dans **la troisième partie**, nous nous intéressons à un échantillon provenant de l'industrie du nucléaire. Le CEA, qui est notre partenaire industriel, nous a fait parvenir des échantillons d'argiles compactées prélevés sur deux de leurs modèles analogiques d'une barrière ouvragée de stockage de déchets radioactifs. Nos méthodes ont montré à l'échelle du micromètre les transformations minéralogiques de ces argiles en soulignant le comportement différentiel des éléments chimiques. Nous avons pu identifier des néocristallisations, mesurer des fronts de diffusion pour plusieurs éléments. Enfin, un modèle numérique par éléments finis a permis de calculer le coefficient de diffusion du fer dans les argiles. Ces résultats apportent de nouveaux éléments pour la prédiction de l'évolution minéralogique dans le champ proche du site de stockage.

PARTIE I

Synthèse bibliographique et méthodes développées pour le
traitement des images microsonde RX

1. Les microsondes électroniques

Ce paragraphe rappelle brièvement le principe d'analyse par microsonde, en insistant sur l'imagerie élémentaire par rayon X. La plupart des informations sur les microsondes sont de nos jours bien connues et facilement accessibles. Le manuscrit n'est donc pas accompagné d'une liste bibliographique étendue sur le sujet. Le lecteur intéressé est renvoyé aux ouvrages de Heinrich et Newbury (1991) et de Reed (1996) pour plus de détails.

1.1. Principe

Une microsonde électronique mesure la concentration de différents éléments sur de petites surfaces d'échantillons solides (lame mince polie et métallisée). La technique consiste à soumettre ces surfaces à un flux d'électrons focalisé. Les électrons périphériques des atomes se trouvant sous le faisceau électronique sont alors excités. Ceux-ci, afin de revenir à un état énergétique stable émettent des photons qui vont être captés et comptés par les capteurs de la microsonde appelés « spectromètres ». Les spectres des raies X émises dessinent des pics caractéristiques des éléments présents. La comparaison de l'intensité de ces pics à celle de standards permet de calculer la concentration des cations sélectionnés après corrections des interactions électroniques appelées « effets de matrice ». Il existe plusieurs types de corrections : PAP, ZAF et ses modèles dérivées, Bence & Albee, etc. Elles prennent en compte les paramètres internes de la sonde (intensité du courant primaire, angle solide de réception du signal, rendement des capteurs), et les paramètres externes à la sonde (efficacité de la conversion du courant primaire en radiation secondaire, atténuation de l'émission secondaire car une partie ne converge pas vers le capteur, etc). Les analyses quantitatives sont dérivées de la longueur d'onde et de l'énergie des émissions secondaires. Il est possible d'obtenir une précision et une justesse de 1% avec une limite de détection de 50 ppm.

Lors de cette thèse, nous avons utilisé une microsonde SX 100 de Cameca. Celle-ci est schématisée sur la figure 1.

1.2. Les différents types de spectromètres

A l'heure actuelle, il en existe deux sortes, les spectromètres EDS et WDS:

1.2.1. Spectromètre EDS

Les initiales EDS signifient “Energy dispersive spectrometer”. L’EDS est une diode au silicium produisant des impulsions électriques proportionnelles en taille à l’énergie des rayons X émis par les atomes excités de l’échantillon. Ces impulsions sont triées électroniquement

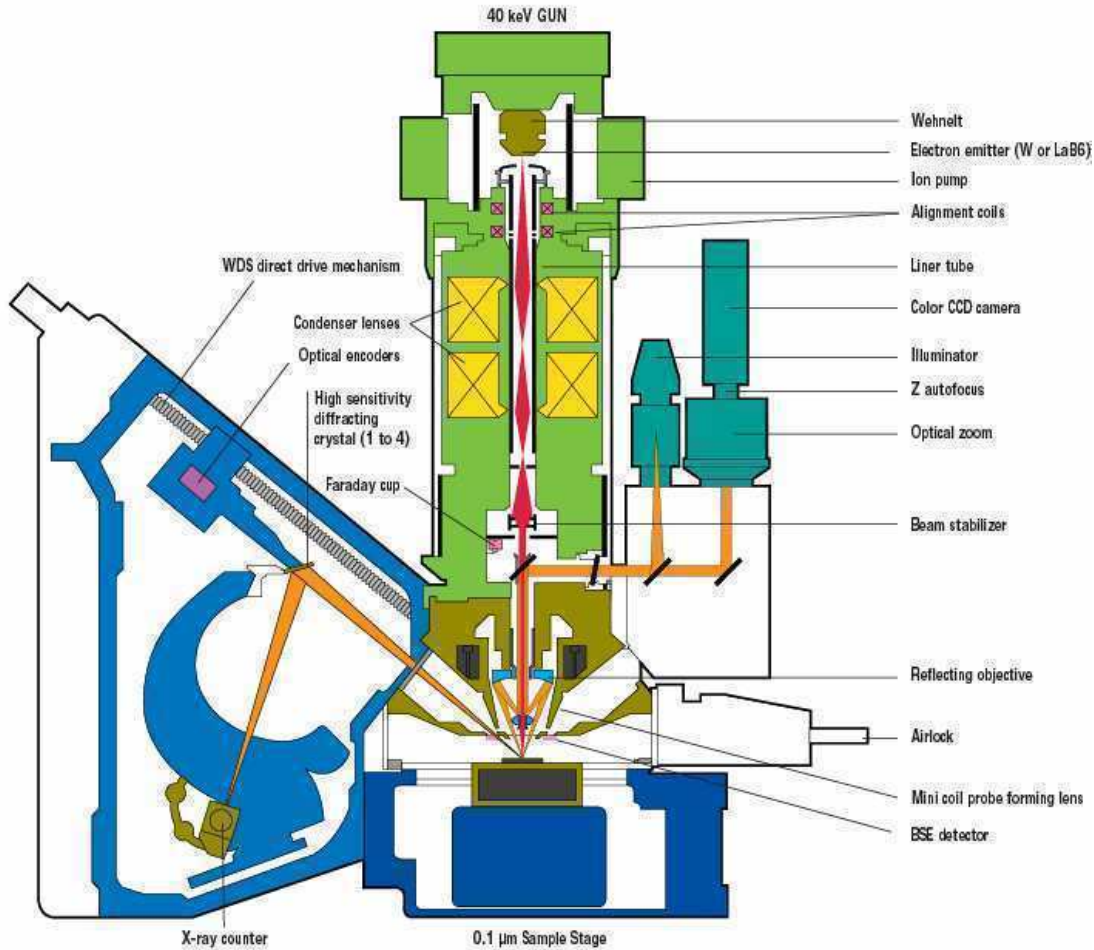


Figure 1 : schéma de la microsonde SX100 de CAMECA (réf., site web de CAMECA).

par hauteur et classés dans des canaux (généralement 10 eV par canal) afin de produire un spectre (fig. 3). Ces détecteurs sont utilisés le plus souvent de manière qualitative pour vérifier la présence de phases. Il est toutefois possible de les utiliser de manière quantitative, mais ceci est généralement réservé aux WDS, car les spectres EDS mesurés contiennent divers artefacts ('system peak', 'escape peak' and 'sum peak').

1.2.2. Spectromètre WDS

Les initiales WDS signifient “Wavelength Dispersive Spectrometer”. Ce type de spectromètre sélectionne les rayons X en fonction de leur longueur d’onde par diffraction sur un cristal courbe. Les rayons X caractéristiques de chaque élément ont des longueurs d’ondes propres. Suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

les rayons x seront diffractés avec un angle particulier fonction de leur longueur d’onde. Ainsi, pour analyser un élément, le spectromètre et le miroir ajustent leur position en fonction de l’angle de diffraction θ correspondant à l’élément à analyser. La géométrie d’un dispositif utilisant un WDS est présentée sur la figure 2. Contrairement aux EDS, les WDS enregistrent une seule énergie de photons et ne peuvent analyser qu’un seul élément à la fois. Les microsondes actuelles ont en général 4 cristaux et 4 spectromètres pour analyser jusqu’à 4 éléments à la fois. Cela représente un gain de temps important car pour obtenir 1% de précision sur la mesure des éléments majeurs, 30 à 60 secondes d’analyse sont nécessaires. Il existe différents types de cristaux dont le paramètre $2d$ varie entre 2.5 et 200 Å, ce qui permet de diffracter une gamme importante de longueur d’onde. Ces dernières années ont été développés des cristaux à couches synthétiques avec une valeur « $2d$ » élevée permettant d’analyser des éléments à faible numéro atomique (Be, B, C, N).

1.2.3. Comparaison des spectromètres WDS / EDS

Lorsque l’on fait de l’imagerie RX, le facteur principal et limitant est le temps d’acquisition d’une analyse. Cela va être discuté en détail par la suite. Le but de ce paragraphe est de montrer les limites des EDS par rapport aux WDS car celles-ci deviennent critiques lorsque l’on veut passer de l’analyse ponctuelle aux cartes RX. Les tableaux 1 et 2 proposent respectivement une comparaison entre l’EDS et le WDS dans les mêmes conditions analytiques et avec des conditions optimisées pour chaque spectromètre. Il est intéressant de voir que pour un même courant, l’EDS a un meilleur rendement que le WDS (nombre de coups par seconde enregistré plus élevé et limite de détection plus basse, tab. 1). Cependant, lorsque l’on se place dans des conditions analytiques optimales du point de vu du courant électronique incident (tab. 2), le WDS est plus efficace que l’EDS, que ce

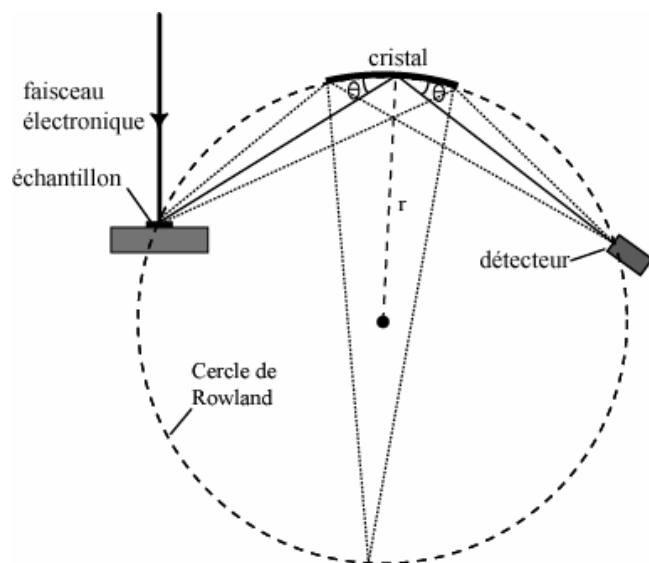


Figure 2: géométrie d'un spectromètre WDS. Un angle de Bragg constant est obtenu lorsque la source, le cristal et le détecteur sont alignés sur la circonférence du cercle de Rowland.

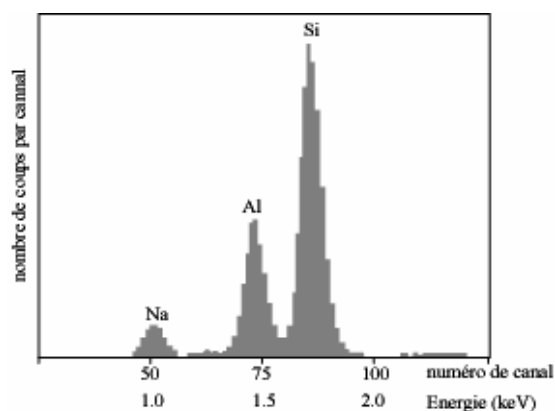


Figure 3 : spectre ED où l'axe des abscisses correspond à l'énergie des rayons X et le nombre de coups par canal (10 à 20 eV de largeur) est en ordonné.

	60 sec	Int.s ⁻¹ /(10 ⁻⁸ A)	Int/Bruit	Lim. détect. (ppm)
Si Kα	EDS	5400	97	580
	WDS	40	1513	1710
Fe Kα	EDS	3000	57	1000
	WDS	12	614	4900

Tableau 1: comparaison EDS / WDS à courant égal (Goldstein et al., 1988) sur du Si et du Fe pur.

Paramètres du courant: 0.01 nA, 25 keV.

		Int / s	Int/Bruit	Lim. détect. (ppm)
EDS (2 nA)	Na K α	32.2	2.8	1950
	Mg K α	111.6	6.4	1020
	Al K α	103.9	5.7	690
	Si K α	623.5	22.8	720
	Ca K α	169.5	8.5	850
		Int / s	Int/Bruit	Lim. détect. (ppm)
WDS (30 nA)	Na K α	549	83	210
	Mg K α	2183	135	120
	Al K α	2063	128	80
	Si K α	13390	362	90
	Ca K α	2415	295	90

Tableau 2: comparaison EDS / WDS pour des conditions de courant optimales (Goldstein et al., 1988), 15 keV, temps de comptage de 180 s.

soit du point de vu du taux de comptage (coups par seconde plus grand) ou du rapport signal sur bruit, et donc, de la limite de détection. Grâce à son rapport pic sur bruit de fond élevé, sa limite de détection est également meilleure (tab. 2). La sensibilité des WDS (largeur plus faible à la moitié de la hauteur) est également meilleure que celle des EDS. Cela permet de différencier des pics caractéristiques proches en énergie ou de ne pas surestimer le nombre de photons émis par un élément lorsque les raies caractéristiques sont en partie confondues. Pour finir, le WDS possède un temps mort plus court que celui de l'EDS. Un temps mort est un intervalle de temps succédant l'enregistrement d'un photon durant lequel le récepteur est incapable d'enregistrer de nouveaux signaux. Donc, plus le temps mort est court, plus le nombre de photons mesuré par seconde est élevé. Le problème du temps mort est détaillé plus loin.

1.3. Les cartes élémentaires ou images RX

La poire d'analyse du faisceau d'une microsonde focalisé au maximum peut être de $1 \mu\text{m}^3$. Il permet donc d'obtenir la composition d'un minéral sur un très petit volume d'environ $1 \mu\text{m}^3$. Il est possible de programmer les μ sondes afin qu'elles acquièrent :

1) des profils d'analyse. Les moteurs de la sonde vont déplacer le chariot sur lequel se trouve l'échantillon dans une direction définie par l'utilisateur avec un pas de déplacement fixé entre chaque analyse. On obtient ainsi une ligne constituée de points d'analyse équidistants.

2) une image RX. Cela consiste à programmer les coordonnées d'une grille d'analyse sur l'échantillon. Chaque point d'analyse au niveau des intersections de la grille est considéré comme un pixel. On possède alors une image par élément analysé (fig. 4). Il est possible d'effectuer un balayage en déplaçant le faisceau plutôt que le chariot, ce qui offre un positionnement du spot d'analyse par rapport à l'échantillon beaucoup plus précis. Par contre, l'inconvénient de ce système est que lorsque la zone à imager dépasse une cinquantaine de microns, les pixels proche des extrémités de l'image sont plus grand que ceux à proximité du centre à cause de l'angle entre la surface de l'échantillon et la direction du faisceau.

1.4. Précision des mesures

Les rayons X résultant de l'interaction entre le rayon électronique incident et les atomes de la cible sont émis aléatoirement. Le nombre de photons enregistrés est alors sujet à des fluctuations statistiques qui vont masquer les variations réelles d'intensité. La probabilité qu'un photon percute un photorécepteur obéit à la loi de Poisson. Ainsi, la précision P d'une mesure microsonde s'exprime selon l'équation :

$$P = \frac{2}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

P : précision de la mesure du nombre de coups à 1 sigma.

n : nombre de coups heurtant le photorécepteur.

Le nombre de coups est proportionnel à la durée de l'analyse et à l'intensité du courant incident. La précision de l'analyse augmente donc avec le temps. En d'autres termes, les mesures comportent une part de bruit analytique qui diminue avec le temps d'acquisition de l'analyse. Pour obtenir une précision de 1% sur une mesure, la loi montre que le nombre de

Nbre de photons détectés	Précision ($2/\sqrt{n}$)
100	20
400	10
1000	6
10000	2
40000	1

Tableau 3 : relation photons mesurés / précision relative d'une mesure.

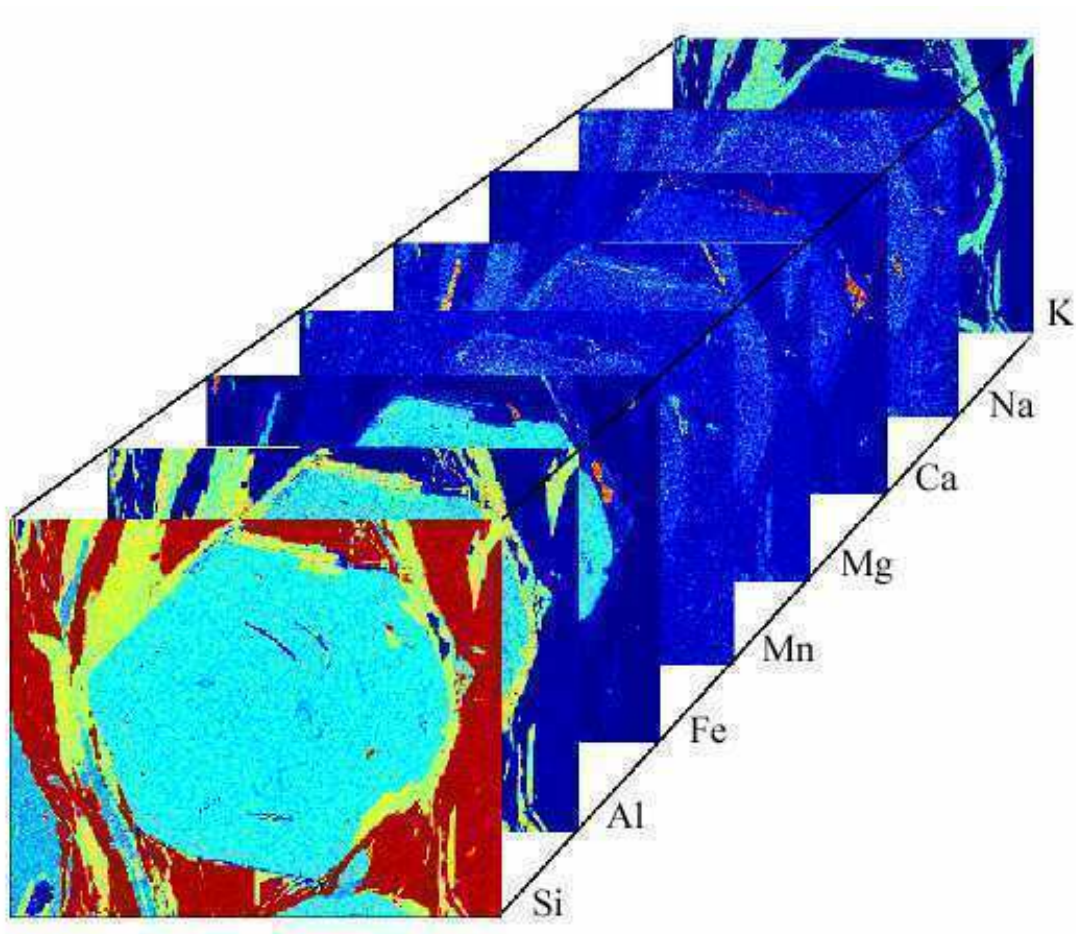


Figure 4: matrice 3D contenant 8 images RX brutes (=signal mesuré) de Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na et K (échantillon contenant un grenat au centre de l'image, des chlorites, des phengites et du quartz). La taille de la 3ème dimension de la matrice correspond au nombre d'éléments analysés.

coups nécessaire est de 40 000 (tab. 3). Selon le numéro atomique de l'élément analysé, son abondance sous le faisceau, etc., le temps de comptage nécessaire pour mesurer 40 000 coups sera très variable.

Bright (1992) a travaillé sur la notion de contraste d'une image RX. Il a décrit une loi permettant d'estimer si un objet d'une carte va apparaître bruité ou non. Cela dépend du nombre moyen de coups par seconde et du nombre total de photons émis par un objet. D'après la loi décrite par l'auteur, plus un objet sera analysé par un grand nombre de pixels, plus il apparaîtra contrasté.

1.5. Optimisation des conditions analytiques pour l'imagerie

Dans l'idéal, une carte RX devrait avoir une bonne résolution et une bonne précision de mesure, c'est-à-dire, un nombre de pixel élevé pour imager avec un maximum de finesse les structures minéralogiques, ainsi qu'un temps de comptage important. Cela pose immédiatement le problème du temps dont dispose l'utilisateur pour acquérir une image. Celui-ci va devoir trouver la balance la mieux adaptée entre résolution et précision. En général, un utilisateur réserve une journée de sonde de 24 heures auxquelles il faut soustraire 2 ou 3 heures de réglages et d'analyses préliminaires. Comptons alors 21 heures, soit 75600 secondes. Classiquement, on compte 50 ms par pixel lors d'une acquisition, soit un temps de comptage environ 600 fois plus court que pour une analyse ponctuelle. En mode WDS, il est nécessaire de faire 2 passages afin d'analyser au moins 8 éléments avec une microsonde comportant 4 spectromètres. On peut donc acquérir une image de $870 * 870$ pixels en 21 h. Avec un pas d'acquisition compris entre 1 et $10\text{ }\mu\text{m}$, on peut couvrir une surface allant de 0.87 à 8.7 mm^2 . Ce calcul simple montre qu'une journée ne permet d'imager qu'une très petite surface, surtout si la taille des objets minéralogiques nécessite un pas d'analyse proche du micromètre. De plus, nous nous sommes rendu compte que 50 ms par analyse à 10 nA (intensité généralement utilisée en mode ponctuel) est un temps de comptage insuffisant pour le type de roches qui nous intéressent. La figure 5 montre l'image RX d'un échantillon de métapélite provenant de la ceinture schiste bleu de Sambagawa qui sera abondamment discuté dans la suite du manuscrit. La surface imagée contient du grenat, des queues de cristallisation de chlorite et des phengites. Lorsque l'on adapte l'échelle de couleur de l'image à la composition en Fe du grenat, on observe des variations chimiques spatiales qui ressortent du bruit analytique. Par contre, très peu de variations chimiques structurées sont mises en

évidence dans les chlorites ou les phengites. Cela signifie que la précision de nos mesures n'est pas assez importante pour ce type de phases, et donc que le temps de comptage par analyse est trop court, et / ou que l'intensité du faisceau incident est trop faible. Cela pourrait également signifier que les chlorites et les phengites ne présentent pas de variations chimiques, mais une étude préalable de cet échantillon à l'aide d'analyses microsondes ponctuelles (Vidal et Parra (2000)) montre le contraire. Pour finir, la figure 6 présente trois images RX d'une même zone avec trois résolutions différentes (pixels de 5, 10 et 15 μm^2 de surface). Son but est de donner une idée du rendu visuel de cartes de différentes résolutions sur des phases montrant des variations chimiques sur des distances pouvant descendre à 5 – 10 μm .

1.5.1. Réglage du faisceau électronique pour l'imagerie RX

Augmenter le temps de comptage (facteur souvent limitant) n'est pas le seul moyen d'augmenter le nombre de coup de photon d'une mesure. Le taux d'émission est également proportionnel à l'intensité du courant. Elever l'intensité du courant d'un facteur 10 fait gagner un facteur 10 au niveau de l'émission des photons. Jouer sur l'ampérage est donc un moyen d'améliorer significativement la précision des mesures tout en gagnant du temps d'analyse. Cependant, l'augmentation de l'intensité provoque des effets secondaires indésirables :

1- La microsonde a parfois du mal à stabiliser l'intensité d'un courant élevé sur une longue durée. Comme généralement nous acquérons des images pendant plus de 48 heures, la dérive du courant peut rendre parfois les cartographies inutilisables.

2- Un faisceau trop énergétique peut dégrader certains échantillons. C'est surtout le cas pour des phases contenant des éléments alcalins. Le Na et le Ca peuvent être volatilisés sous le faisceau tandis que le K peut changer de couches interfoliaires sous l'effet de la chaleur (Reed, 1996).

3- En augmentant l'énergie du faisceau incident, on augmente aussi les effets de matrice. Certaines lois empiriques ont été décrites pour corriger ces effets (Bence Albee (1968), ZAF, PAP (1996)...), mais toute loi empirique n'est valable que pour des conditions bien précises. Aussi, elles sont optimisées essentiellement pour les conditions analytiques utilisées lors des analyses ponctuelles. Celles-ci sont réalisées généralement avec un courant de ce type : 10 nA, 15 keV, 30 à 60 s par analyse. Ces conditions sont radicalement différentes de celles que nous utilisons pendant l'acquisition d'une image : 100 nA, 15keV, 300 ms par analyse.

4- Le dernier inconvénient d'utiliser un courant très intense est lié au temps mort des spectromètres. Le temps mort est un intervalle de temps très court ($\approx 3\mu s$) durant lequel le spectromètre ne peut enregistrer de signal. Ce dernier est corrigé par un algorithme (Reed,

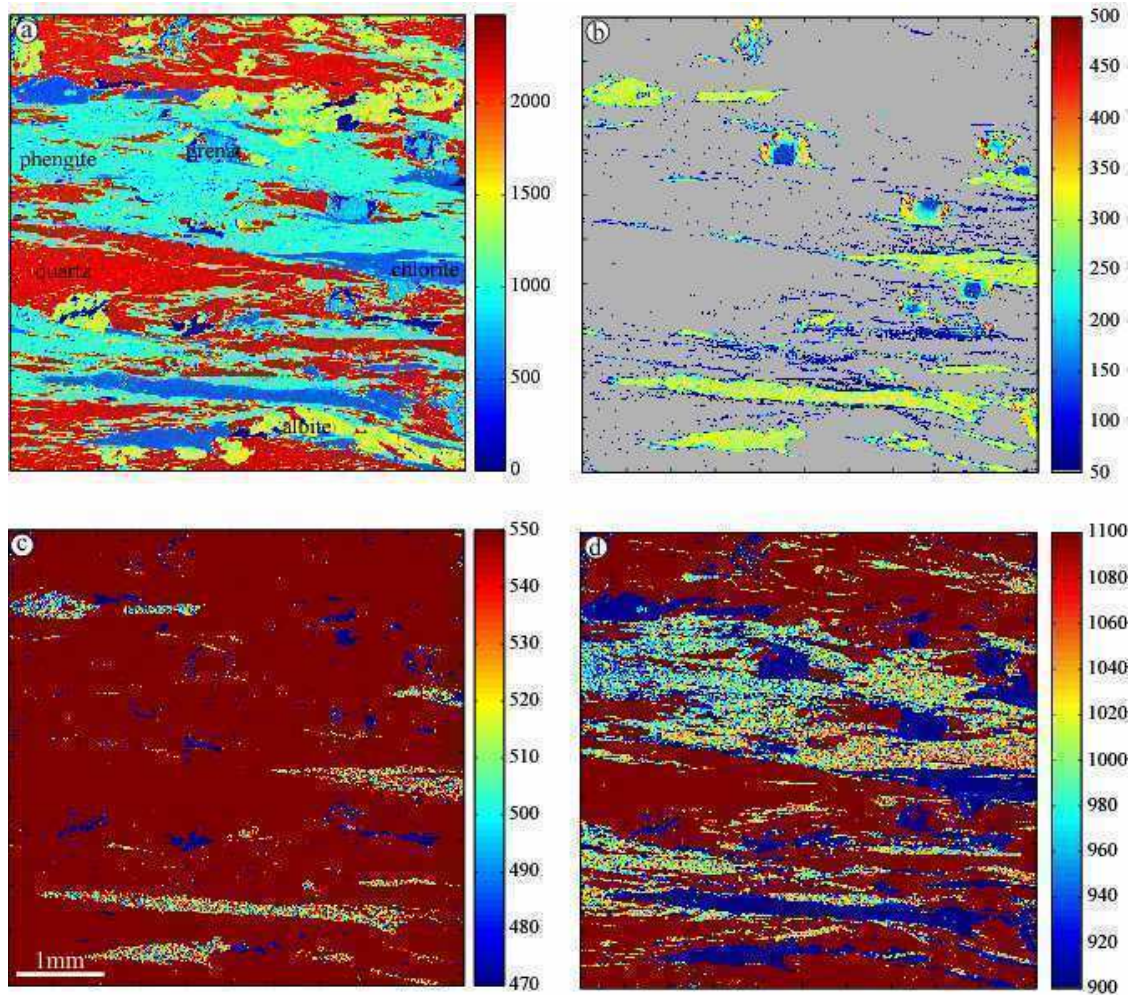


Figure 5: images RX acquises sur un échantillon provenant de la ceinture schiste bleue de Sambagawa, avec un courant de 15 keV, 20 nA et avec un temps de comptage par pixel de 50 ms. (a) Image RX brute de Si. Par ordre croissant de teneur en Si, on retrouve des oxydes, des chlorites, du grenat, des phengites, de l'albite et du quartz. (b) Image RX brute du Fe. L'échelle de couleur est adaptée pour mettre en évidence de manière qualitative les variations de concentration en Fe dans les grenats. Pour cette phase, la précision de l'image du Fe, et donc, le temps de comptage par pixel de 50 ms sont suffisants pour mettre en valeur les variations chimiques. (c) et (d) Images RX brutes de Si montrant respectivement les variations chimiques dans les chlorites et les phengites. Ces images apparaissent extrêmement bruitées et sont difficilement exploitables. Il est nécessaire dans ce cas d'acquérir ces images avec un taux de comptage supérieur à 50 ms.

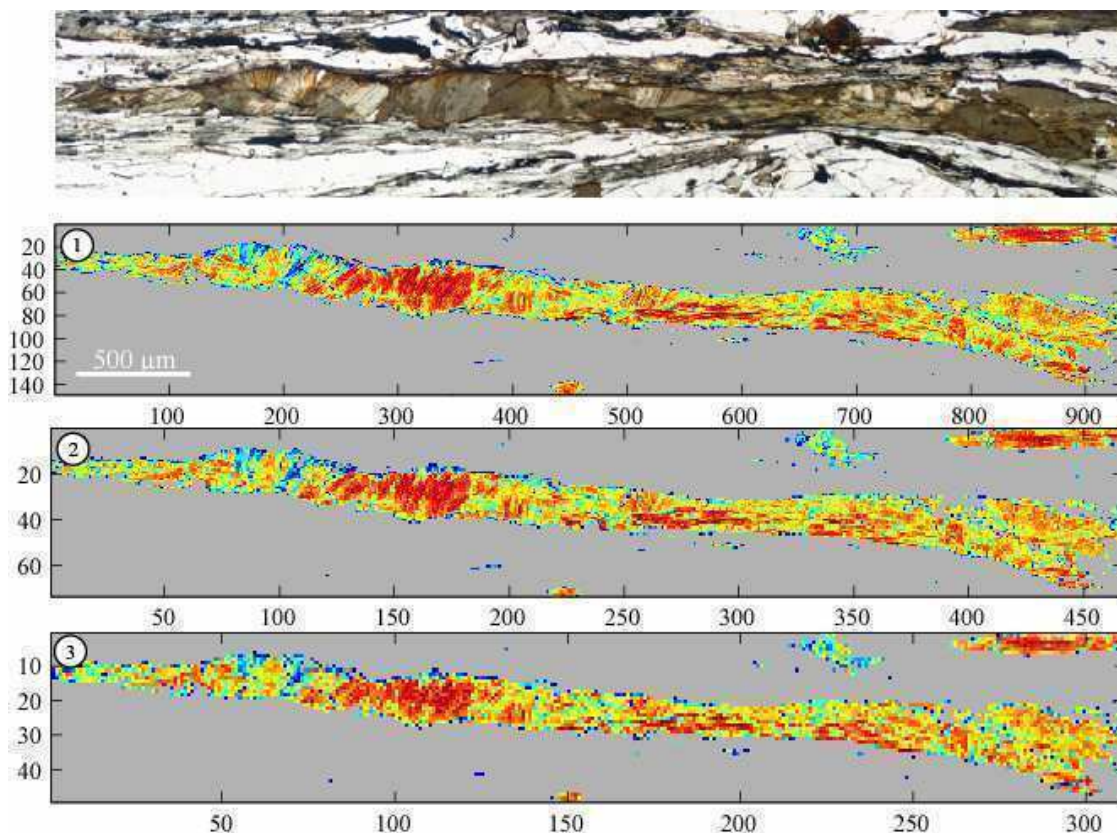


Figure 6: *simulation de deux images brutes de Mg que l'on obtiendrait avec différentes résolutions. (1) est l'image originale non modifiée acquise avec un pas de mesure de 5 µm. (2) et (3) sont des images recréées à partir de la (1). 1 pixel sur 2 puis 1 pixel sur 3 ont été sélectionnés sur l'image (1) pour obtenir des cartes dont la résolution d'un pixel serait de 10 et 15 µm de côté.*

1996), mais au delà d'une certaine intensité de photos incidents, les spectromètresaturent trop pour que l'on puisse estimer efficacement l'intensité réelle (§2.1.1).

1.5.2. Quelques tests sur les conditions analytiques pour l'imagerie RX

Afin de définir les réglages de la microsonde de manière optimale pour l'imagerie, et pour prévenir les problèmes que l'on peut rencontrer en utilisant un fort courant, nous avons effectué une série de tests. Ces tests ont été réalisés sur deux phyllosilicates, les chlorites (Chl) et les phengites (Phg), car ce sont les deux principales phases minéralogiques que nous avons étudiées durant la thèse. Tout d'abord, nous avons acquis une première image 512*512 pixels (fig. 5) au laboratoire Magmas et Volcans de Clermont Ferrant sur une SX100. Les conditions analytiques pour le faisceau étaient de 10 nA, 15 keV, avec un taux de comptage

de 50 ms. Nous avons vu que la précision de nos mesures était dans ce cas insuffisante. En utilisant la loi de Poisson, nous avons pu à partir de ces premiers résultats estimer de nouvelles conditions analytiques mieux adaptées pour mettre en valeur les variations chimiques élémentaires. Nous avons alors analysé une nouvelle image RX de 933*147 pixels, avec un courant de 15 keV, 100 nA, et 300 ms de temps de comptage par pixel. L'acquisition a duré 23 heures pour les deux passages mesurant Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na et K. La figure 7 qui est une image brute composite de Mg pour les chlorites et de Si pour les phengites montre cette fois ci que la précision est suffisante pour faire ressortir les variations chimiques du bruit analytique. Contrairement à la figure 5, les variations chimiques spatiales ressortent nettement et dessinent des structures. Les zones homogènes sont de taille variable. Nous nous sommes ensuite livré à un test afin de vérifier l'effet d'un tel courant sur nos mesures. Pour cela, nous avons acquis 40 fois de suite une même image RX de 7*7 pixels pour nos 8 éléments avec le même réglage de courant que lors de l'acquisition de la grande image de 933*147 pixels. Le taux de comptage est ici de 50 ms par analyse. L'intérêt est que l'on peut suivre l'évolution de la mesure au cours du temps. En sommant les valeurs brutes des 40 images pour chaque pixel, on obtient pour chacun d'eux et pour chaque élément une mesure réalisée sur 40*50 ms, soit 2 s. Notre statistique de comptage est ici bien meilleure que celle de l'image 512*512 (fig. 5) car le temps de mesure intégré pour ce test est au final sept fois plus long. La figure 8 montre l'évolution de la mesure de Na et K dans une phengite au cours du temps. Il n'y a aucune évidence d'augmentation ou de diminution du signal pour ces alcalins. Nous ne nous intéressons pas au Ca car il est en trop faible concentration dans nos phases, la mesure que l'on obtient est celle du bruit de fond. Toutefois, ce test sous-estime

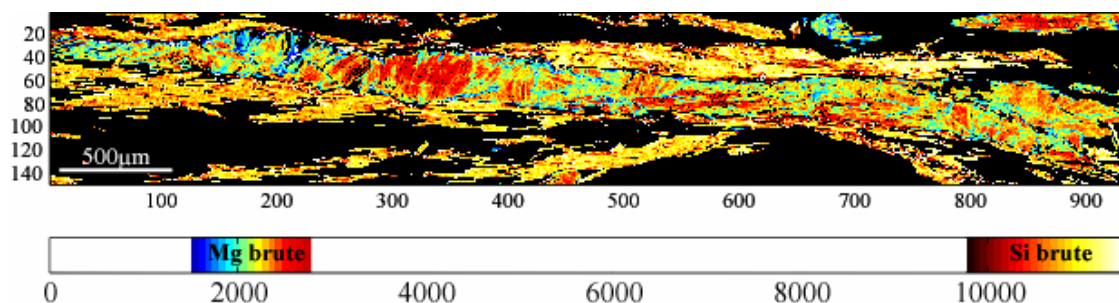


Figure 7: image RX brute (933*147 pixels) composite du Mg dans les chlorites et de Si dans les phengites. Les deux échelles de couleur sont adaptées pour faire ressortir les variations chimiques de 2 phases sur une même image. Les variations chimiques mettent en évidence des structures très fines de l'ordre de la vingtaine de microns.

peut-être l'effet destructif de l'échantillon car malgré le fait que les 40 images soient enregistrées très rapidement, ces conditions sont différentes d'une mesure continue de 2 s. En particulier, la possible chauffe de l'échantillon par le faisceau incident (responsable de la possible volatilisation des alcalins) est moins forte que pour une mesure continue. Pour compléter ces résultats, nous avons effectué des profils de mesures dans différents phyllosilicates (chlorites, phengites) avec un courant de 10 nA pendant 10 s, puis nous avons réitéré ces analyses à 100 nA pendant 300 ms. En prenant en compte la précision des mesures, et l'incertitude lors du repositionnement du faisceau sur l'échantillon entre deux profils, on peut considérer que les analyses sont identiques et qu'il n'y a donc pas de destruction de

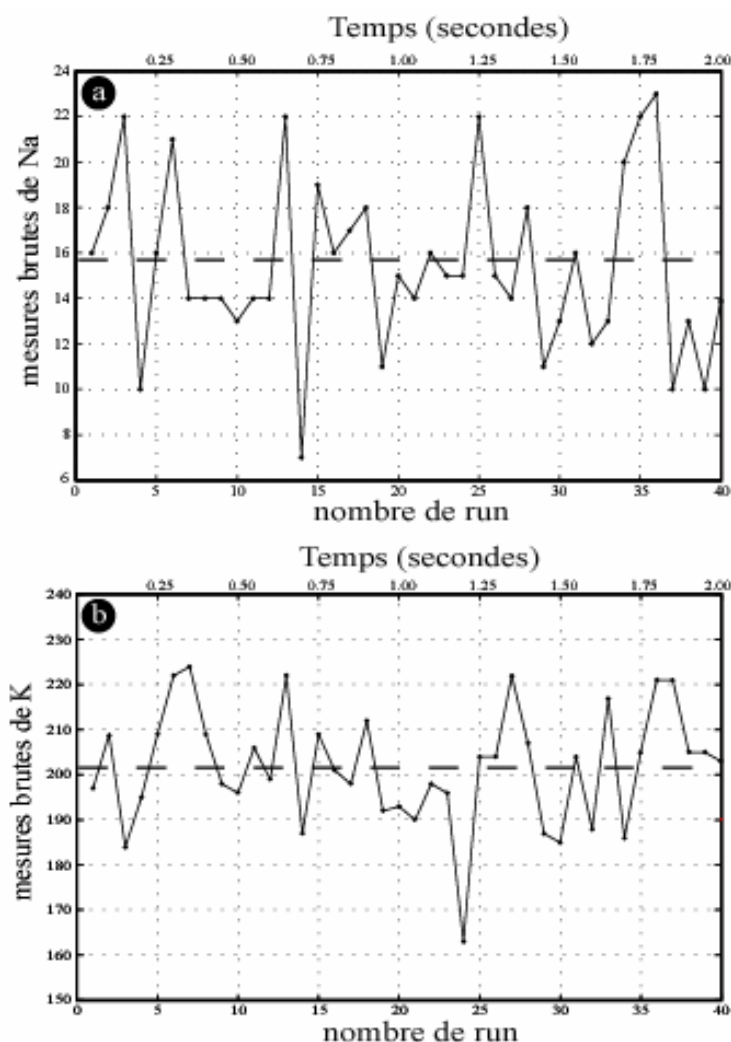


Figure 8: (a) évolution temporelle de la mesure de Na. (b) évolution temporelle de la mesure de K. Ces mesures sont peu précises compte tenu du taux de comptage bas, mais il n'y a pas d'évidence d'une augmentation ou d'une diminution du signal au cours du temps.

10 nA, 10 s									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	3,34	3,31	3,33	3,32	3,34	3,32	3,31	3,31	3,33
Al	2,28	2,30	2,28	2,29	2,29	2,29	2,27	2,31	2,28
Fe	0,20	0,21	0,21	0,21	0,21	0,26	0,25	0,22	0,21
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,26	0,27	0,27	0,27	0,24	0,23	0,27	0,25	0,26
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,12	0,13	0,12	0,12	0,10	0,08	0,12	0,11	0,10
K	0,77	0,79	0,78	0,77	0,77	0,80	0,78	0,78	0,79

100 nA, 300 ms									
	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	9'
Si	3,31	3,29	3,34	3,32	3,31	3,34	3,29	3,31	3,32
Al	2,26	2,29	2,27	2,26	2,29	2,26	2,23	2,26	2,27
Fe	0,24	0,24	0,20	0,23	0,23	0,24	0,35	0,24	0,23
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Mg	0,29	0,29	0,28	0,28	0,26	0,26	0,30	0,28	0,27
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,10	0,09	0,12	0,12
K	0,78	0,79	0,79	0,78	0,82	0,78	0,74	0,78	0,79

diff. Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
diff. Na	0,01	0,01	0,00	0,00	-0,02	-0,02	0,02	-0,01	-0,02
diff. K	-0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,04	0,02	0,04	0,00	0,00

Tableau 4 : comparaison de deux profils d'analyses de phengites (en nombre de cations normalisés sur 11 oxygènes) superposés mais réalisés pour deux conditions de courant et des temps de comptage différents. La différence quasi nulle des mesures sur les alcalins en bas de tableau montre que ceux-ci ne se sont pas volatilisés sous le faisceau électronique.

l'échantillon sous le faisceau. Grâce aux images 7*7, nous avons également testé que la statistique de comptage utilisée pour estimer la précision des mesures est adaptée à ce fort courant. Nous avons construit un diagramme valeur / quantile de type diagramme de probabilité normale, adapté ici au test de la loi de Poisson, les taux de comptage étant suffisamment élevés pour bénéficier de l'approximation statistique (fig. 9). Sur l'axe des abscisses sont reportées les valeurs des mesures répétées d'un même pixel pour un élément donné et sur l'axe des ordonnées les valeurs de probabilité cumulée théorique (selon la loi de Poisson) correspondant aux données, selon une graduation non-linéaire. Le fait que les points s'alignent, signifie que nous sommes dans un contexte où la statistique de comptage de Poisson peut être appliquée.

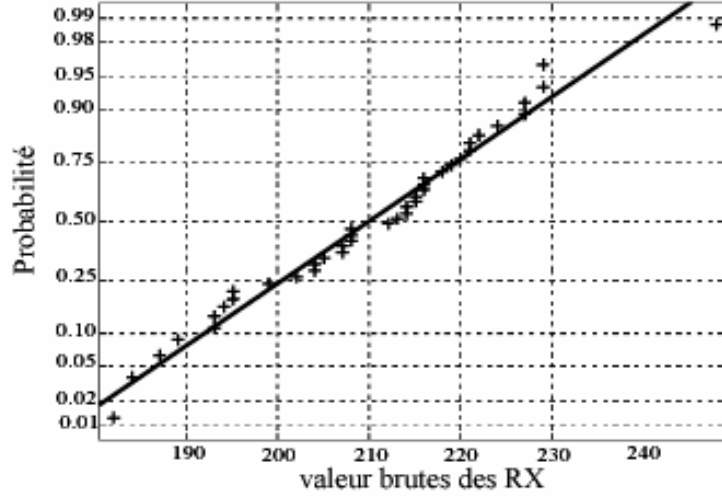


Figure 9: diagramme de probabilité de Poisson. Sur l'axe X sont reportés les valeurs des mesures brutes pour un même pixel au cours du temps et sur l'axe Y les valeurs de probabilité théoriques (d'après la loi de Poisson) correspondant aux données. Le fait que les points s'alignent le long de la ligne noire dans ce diagramme implique que nous sommes bien dans une statistique de comptage poissonnienne.

2. De la mesure à la quantification des images RX

2.1. Quantification des images RX

Castaing (1951) a montré que l'intensité des RX émis par un élément illuminé par un faisceau électronique est proportionnelle à la concentration de cet élément. La quantification des analyses microsonde peut donc s'exprimer en première approximation de la manière suivante :

$$C_{éch}^{élt} = C_{std}^{élt} \cdot \left(\frac{I_{éch}^{élt}}{I_{std}^{élt}} \right) \quad (1)$$

où $C_{éch}^{élt}$ est la concentration de l'élément dans l'échantillon, $C_{std}^{élt}$ est la concentration de l'élément dans le standard, $I_{éch}^{élt}$ est l'intensité des RX de l'élément corrigé du bruit de fond dans l'échantillon, et $I_{std}^{élt}$ est l'intensité des RX de l'élément corrigé du bruit de fond dans le standard. En réalité, la relation entre l'intensité enregistrée et la concentration n'est pas aussi simple. En effet, à cause des effets de matrices engendrés par des phénomènes physiques tels

que l'absorption, la rétrodiffusion et la fluorescence, les estimations de concentration à partir de l'équation de premier ordre (1) ne sont pas très justes. On applique alors à l'équation (1) des corrections pour améliorer la justesse des résultats. Les microsondes récentes sont maintenant équipées de logiciels capables de quantifier les images RX en utilisant des méthodes plus élaborées (Bence-Albee, ZAF, PAP). Nous avons développé nos propres routines de calcul (§2.1.3) car au début de la thèse, la microsonde utilisée ne proposait pas ces logiciels. Ce développement s'est avéré très utile par la suite, nous y reviendrons (§2.1.4). D'autres auteurs comme Clarke *et al.* (2001), Tinkham et Ghent (2005) ont également créé un logiciel pour la quantification des images à partir de la correction de Bence-Albee.

Nous proposons à notre tour deux logiciels développés sous Matlab, capables de quantifier les images microsondes. Le premier utilise le modèle de Love et Scott (1978) et le second est une adaptation de la relation de Castaing (eq. 1). Ce dernier offre une grande souplesse et permet de s'affranchir de bon nombre de problèmes analytiques.

Avant de quantifier les images élémentaires, nous devons au préalable réaliser une « précorrection » des intensités mesurées en soustrayant du signal le temps mort des spectromètres et le bruit de fond.

2.1.1. Correction du temps mort des spectromètres

Le temps mort est un intervalle de temps t (typiquement $3\ \mu\text{s}$ pour les WDS) après l'arrivée d'une pulsation pendant lequel le système ne répond plus. Le taux de photons reçus est donc plus important que le taux de photons mesurés. Il est toutefois possible d'apporter une correction à ce temps mort pour se rapprocher du taux d'émission réel. Cette relation (Reed, 1996) entre photon reçu (I_r) et photon mesuré (I_m) est décrite par :

$$I_m = I_r \cdot e^{(-n \cdot t)}$$

Cette équation n'est valable que pour les récepteurs WDS. La figure 10 trace cette fonction (pour un t de $3\ \mu\text{s}$) ainsi qu'une autre plus simple de premier ordre. La fonction simplifiée est représentée car c'est celle qui est utilisée par les logiciels Cameca. On voit sur cette figure que pour des taux de $80000\ \text{cps/s}$, la différence entre les deux corrections devient significative. Lorsque l'on atteint des taux de comptage de $120000\ \text{cps/s}$, nous sommes très proche de l'asymptote de la fonction de premier ordre, ce modèle de correction n'est donc plus valable. Le facteur limitant ici n'est pas l'intensité maximum qui est atteinte par la microsonde mais le flux maximum qui peut être enregistré par les récepteurs. Nos programmes de quantification

offrent la possibilité de choisir l'équation de premier et de second ordre.

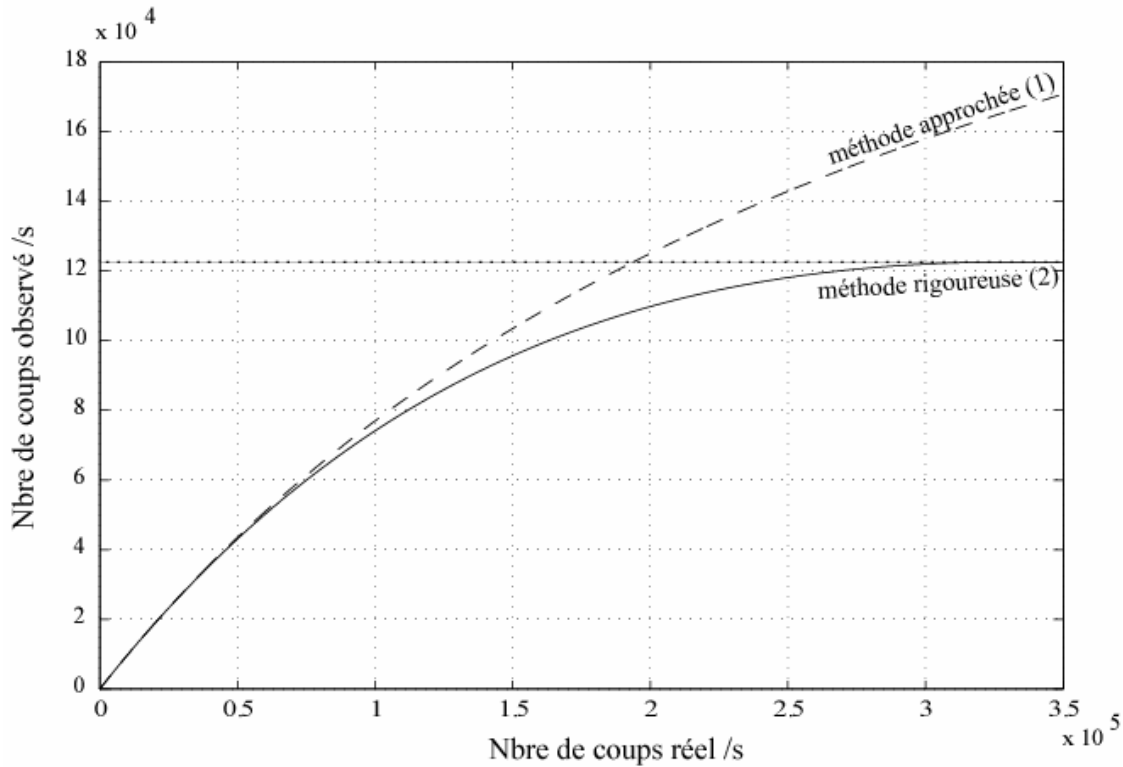


Figure 10: tracé de deux fonctions modélisant la relation entre le nombre de coups mesuré par un spectromètre et le nombre de coups réel le heurtant. Ces fonctions sont tracés pour un temps mort de récepteur de $0.3 \mu s$, valeur typique pour un spectromètre WDS. Fonction (1): $I_r = I_m / (1 - t * I_m)$; fonction (2): $I_m = I_r \cdot e(-I_r * t)$, I_m étant l'intensité mesurée, l'intensité réelle et t le temps mort du spectromètre.

2.1.2. Correction du bruit de fond

La mesure des rayons X est polluée par le bruit de fond généré par les interactions électron / atome. Lorsqu'un électron incident traverse le champ électrique autour des noyaux atomiques, il descend à un niveau d'énergie plus bas en effectuant un saut quantique avec émission d'un photon. Les électrons ont des énergies légèrement différentes s'échelonnant sur une gamme continue. Ainsi, les photons qu'ils vont émettre auront des énergies variables et le spectre produit sera continu (fig. 11). Pour mesurer le bruit de fond, le meilleur moyen est de faire une mesure de chaque côté du pic, c'est-à-dire pour des énergies plus hautes et plus basses que celle de la raie caractéristique, puis de calculer la valeur moyenne (fig. 12a) de ces deux intensités. Lorsque le spectre du bruit de fond a une forme incurvée notamment pour les

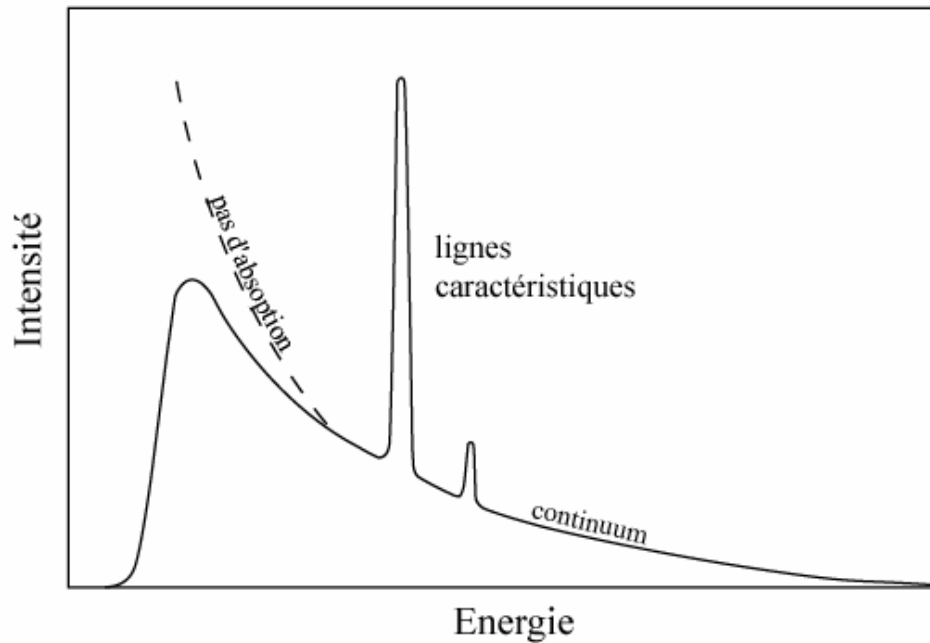


Figure 11: *spectre de rayons X montrant des pics élémentaires caractéristiques superposés au spectre RX continu (ou continuum) produit par les électrons incidents impliqués dans les collisions inélastiques avec les nucléus atomiques. Le spectre diminue rapidement à basse énergie à cause de l'absorption dans la fenêtre des détecteurs. Le continuum est le principal effet responsable du bruit de fond d'une analyse (d'après Reed, 1996).*

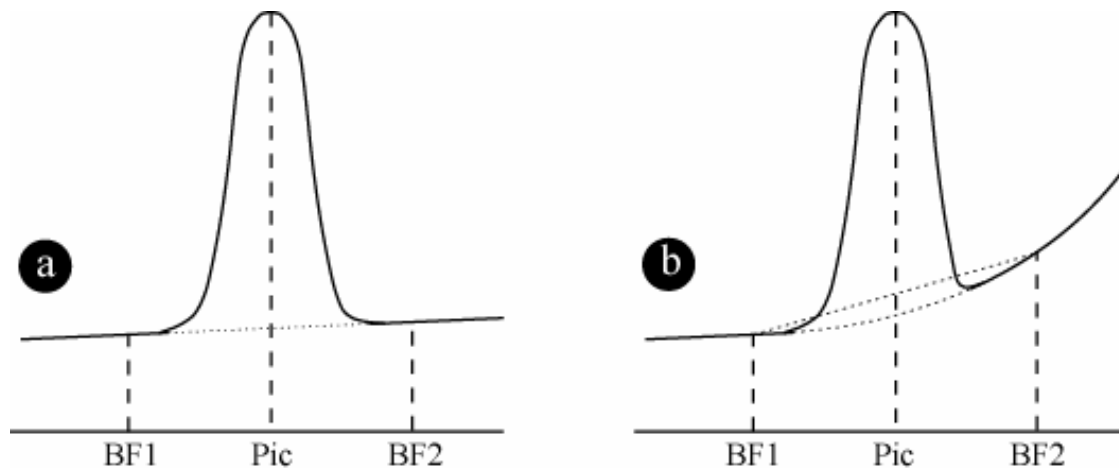


Figure 12: *bruit de fond calculé au niveau du pic de la raie d'émission en moyennant les intensités mesurées autour de la position du pic (BF1, BF2). (a) Lorsque le bruit de fond est linéaire, le résultat obtenu pour le bruit de fond sous le pic est correct. (b) Avec un bruit de fond incurvé, le résultat est par contre incorrect (d'après Reed, 1996).*

angles de Bragg faibles, la valeur moyenne est incorrecte (fig. 12b). Pour diminuer cette erreur, il faut considérer le plus petit intervalle d'énergie possible autour du pic. Le problème est que cette mesure du bruit de fond prend du temps. Pour que celle-ci soit assez précise, elle doit durer la moitié du temps de l'analyse. Cette méthode n'est donc pas raisonnable dans le cas des images RX. Pour corriger nos images du bruit de fond, nous avons programmé une méthode simple utilisant des analyses ponctuelles. Lors d'une analyse ponctuelle, on enregistre l'intensité du pic ainsi que le bruit de fond pour chaque élément, en plus de la composition. Pour chaque phase et pour chaque élément, le bruit de fond varie peu. On peut calculer une valeur moyenne qui est ensuite soustraite aux images RX brutes. Nous avons créé un programme détaillé dans la partie IIId capable d'attribuer automatiquement chaque pixel à une phase à partir des images RX brutes non traitées. On peut alors soustraire de manière automatique la valeur du bruit de fond moyenne des éléments appropriée à chaque phase identifiée. On obtient ainsi une image RX corrigée du bruit de fond sans augmenter le temps d'acquisition.

2.1.3. Modèle de Love and Scott dérivé de ZAF

Love & Scott (1987) ont proposé un modèle de quantification des analyses. Il a été démontré que celui-ci offre de meilleurs résultats que les modèles de correction établis avant lui (Bence-Albee, ZAF). Il se rapproche du modèle ZAF, car il traite indépendamment la correction du nombre atomique (Z), de l'absorption (A) et de la fluorescence (F). Les lois empiriques utilisées dans ce modèle sont cependant différentes des lois de la méthode ZAF.

Les corrections Z et A font intervenir le coefficient de rétrodiffusion η représentant le rapport entre le nombre d'électrons rétrodiffusés par la cible et le nombre d'électrons incidents. Il existe des valeurs expérimentales de ce coefficient. Des valeurs expérimentales de η sont disponibles (Bishop 1966, Heinrich 1966a, Drescher *et al.* 1970). Cependant, Love and Scott ont écrit une expression analytique de η en fonction de Z et de l'énergie du rayon incident E_0 pour une large gamme d'énergie d'électrons (9 à 100 keV), nous offrant une liberté appréciable sur le choix des paramètres physiques d'acquisition des images chimiques. On peut en effet calculer les coefficients η pour une intensité et une énergie de faisceau électronique données. Pour la correction de l'absorption, Love and Scott se sont basés sur le modèle de Bishop (1974). Pour cela, ils ont dû obtenir une expression pour la profondeur moyenne de génération des RX en utilisant la méthode de Monte Carlo afin de simuler les

interactions électroniques dans les solides. Ils ont également développé une méthode de correction du nombre atomique mieux adaptée que celle de Duncumb and Reed (1968). Le facteur du “stopping power” S et le facteur de rétrodiffusion R sont calculés séparément. Je n’ai toutefois pas programmé la correction de la fluorescence. Son absence peut entraîner une surestimation de la quantité d’éléments ayant des numéros atomiques supérieur à 20 (Fe, Mn...).

Les corrections des effets de matrices sont des méthodes itératives. Les corrections de Z, de A et de F sont estimées à partir de la composition de la phase à analyser. Or, celle-ci est une inconnue puisque c’est le paramètre que l’on cherche à calculer. Les coefficients ZAF sont d’abord estimés à partir de la composition calculée par la méthode approximative de Castaing (eq.1). Le résultat de la correction renvoie une nouvelle composition plus proche de la composition réelle qui est réutilisée pour évaluer à nouveau les coefficients de correction ZAF. Cette opération est renouvelée jusqu’à que les résultats des calculs convergent sur une composition chimique. La méthode de Love and Scott que nous avons programmé converge après au moins trois itérations. Le temps de calcul pour une image de 500*280 pixel est de 15 secondes environ avec un microprocesseur de 2.5 Ghz et 512 Mo de mémoire vive.

2.1.4. Equation de Castaing adaptée

Nous nous sommes aperçu que les modèles de corrections des effets de matrice, y compris le modèle PAP (Pouchou et Pichoire, 1985) qui est actuellement le plus utilisé, ne sont pas satisfaisant lorsque l’on s’éloigne des conditions analytiques usuelles. Les lois empiriques sont calibrées pour des gammes d’énergie de faisceau électronique particulières. Or, nous nous en sommes fortement éloigné en augmentant l’intensité du courant. Nous avons alors développé une deuxième méthode permettant de faire abstraction des effets de matrice. Elle est basée sur l’équation de Castaing (eq.1).

La justesse d’une quantification obtenue en utilisant l’équation de Castaing n’est satisfaisante que si le standard de la microsonde est proche chimiquement du minéral analysé. Aussi, pour quantifier une image avec cette méthode, nous avons besoin d’un standard pour chaque phase de l’échantillon. La quantification se déroule en plusieurs étapes :

- *Création des masques des phases*

Tout d'abord, il est nécessaire de connaître à quelle phase correspond chaque pixel de l'image afin de les quantifier avec le standard adéquat. Nous avons mis au point un algorithme permettant grâce à des calculs statistiques et sans utiliser de critères pétrologiques, de créer des groupes de pixels correspondants aux mêmes phases (fig. 4 de l'article De Andrade *et al.*, Partie II). Ces groupes sont par la suite appelés masques, car ils permettent de masquer des phases de l'image afin d'effectuer des calculs sur la phase de son choix.

La création des masques implique au préalable de repérer visuellement le nombre de phases présentes sur l'image RX. Cet algorithme fait intervenir la fonction *Kmeans* de MATLAB incluse dans la « Statistic Toolbox ». Elle est basée sur des calculs de distances entre chaque analyse (pixel) dans un référentiel chimique donné (par exemple, les valeurs brutes de Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na et K). La fonction *Kmeans* procède en deux étapes. Dans un premier temps, elle crée aléatoirement autant de groupes que l'utilisateur lui indique. Ensuite, par itération, elle réattribue chaque point au groupe possédant le centre de gravité le plus proche. A la fin de l'itération, les centres de gravité de chaque groupe sont recalculés. Cette phase rapide fournit un premier regroupement approximatif qui sert de base à la deuxième phase. Lors de la deuxième phase, à chaque fois qu'un point est extrait d'un groupe pour être réassigné à un autre, les centres de gravité des deux groupes modifiés sont recalculés. Pour que le résultat de la création des masques soit juste, il faut utiliser le paramètre centroïde de la fonction *Kmeans* qui intervient lors de la première phase de calculs. Ce paramètre indique à *Kmeans* quel centre de gravité choisir pour chaque groupe au moment de la première itération. En l'occurrence, le centroïde (le centre de gravité initial) d'une phase va être une mesure brute quelconque de celle-ci. L'algorithme *ginputCentroïdes* renvoie les coordonnées des centroïdes. Cette fonction est simple d'utilisation car elle utilise une interface graphique. A l'aide d'un curseur, on sélectionne sur l'image un pixel de chaque phase. Ces coordonnées sont ensuite injectées dans la deuxième fonction créée, *clusterKmeans.m*, qui utilise la fonction *Kmeans* de MATLAB pour la construction des masques. Au final, on obtient une matrice binaire pour chaque phase présente sur l'image RX, 1 indiquant que le pixel correspond bien à la phase voulue, 0 qu'il ne correspond pas. Ces masques permettent d'effectuer toutes sortes d'opérations sur la phase de notre choix dans la matrice 3D des données brutes. Un autre intérêt de ce programme est qu'il ne se limite pas seulement à des images RX. Nous l'avons testé sur différents types de données. Il est très efficace sur les images BSE. A partir d'une image de densité, on peut ainsi mesurer de

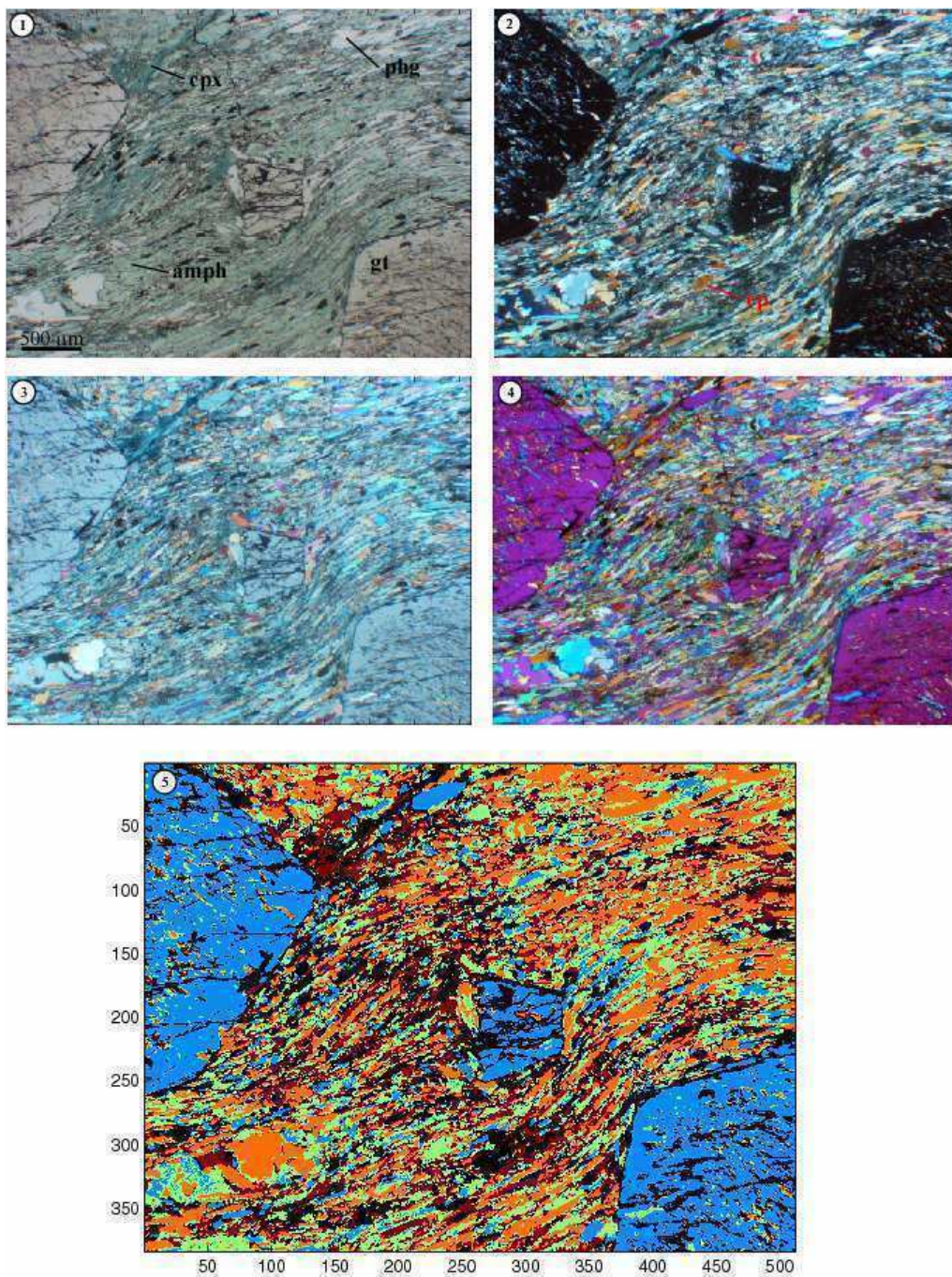


Figure 13: exemple de la création de masques de minéraux avec la fonction *clusterKmeans* à partir d'images optiques (1 à 4) d'une lame mince. (1) photo en lumière naturelle, (2) en lumière polarisée, (3) en lumière polarisée pour laquelle on a ajouté un quart d'onde, (4) en lumière polarisée pour laquelle on a soustrait un quart d'onde. Cette roche basique est formée de grenat, de clinopyroxène, d'amphibole, de phengite, d'épidote et de petits oxydes. Contrairement aux images BSE et RX, le programme n'arrive pas à discerner suffisamment bien les phases. Les masques créés (5) mélangent différentes phases.

manière très rapide et extrêmement précise la surface qu'occupe une phase dans une image. L'algorithme est par contre moins performant sur des photos de lames minces (figure 13).

- *Création des standards*

Comme nous l'avons précisé précédemment, l'utilisation de l'équation de Castaing est satisfaisante uniquement si le standard de la microsonde est proche de la phase analysée. Une fois les masques créés, nous devons créer un standard pour chaque phase de l'image. Pour cela, nous utilisons des analyses ponctuelles précises effectuées directement sur la zone imagée. Une analyse standard est une analyse dont la concentration absolue et sa mesure brute pour des conditions analytiques précises sont connues. Or, une analyse ponctuelle classique donne ces deux informations. Nous avons alors réalisé des profils d'analyses dans différentes phases. Après vérification de la validité de ces analyses (Σ des oxydes et autres critères pétrographiques), nous en choisissons une pour chaque phase à standardiser. Cependant, pour obtenir une mesure absolue de la composition chimique la plus juste possible, ces analyses ponctuelles sont quantifiées à 10 nA, alors que l'image est acquise à 100 nA. De plus, il n'y a pas de relation linéaire entre deux mesures réalisées avec deux intensités de courant différentes. Alors, pour standardiser les images avec des analyses à 10 nA, une opération supplémentaire est nécessaire. Les images RX et les analyses ponctuelles sont géographiquement référencées. En effectuant des analyses ponctuelles dans la zone imagée, il est possible de retrouver grâce à leurs coordonnées à quels pixels de l'image elles correspondent. L'analyse donne la composition absolue et le pixel une intensité correspondante. Ces deux informations définissent un standard pour une phase. L'inconvénient est que l'intensité mesurée pour le standard est faible vu que le temps de comptage par pixel est court (300 ms) comparé à une analyse classique. Le standard a alors une précision médiocre qui va influencer sur la qualité de la quantification. Pour améliorer la précision de la mesure du standard, nous moyennons les valeurs de plusieurs analyses. Ainsi, une moyenne de 20 analyses pour une phase avec un temps de comptage de 300 ms/pixel équivaut à un standard dont la mesure de l'intensité dure 12 secondes (6 secondes par passage). Cette méthode présente toutefois un inconvénient concernant le repérage géographique dans la carte de composition des pixels mesurés ponctuellement. Les coordonnées réelles des images et des profils sont décalées relativement les unes par rapport aux autres. Ceci est illustré par la figure 14 où sont comparées les mesures de profils en poids

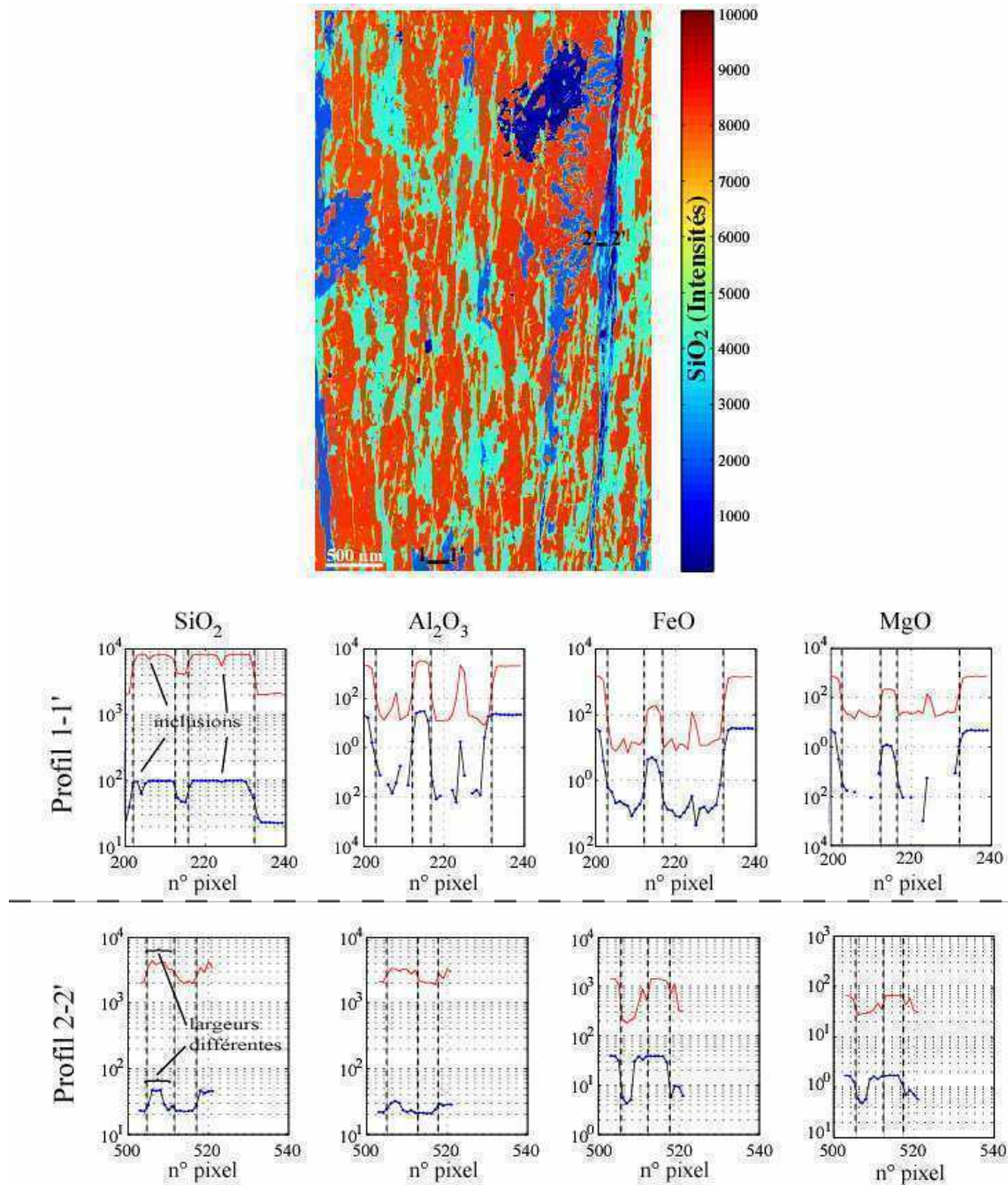


Figure 14: comparaison en échelle logarithmique des profils quantifiés d'oxydes en poids % (ligne rouge) et des valeurs brutes des images RX correspondantes (ligne bleue). La meilleure corrélation pour le profil 1-1' est obtenue après un décalage de 5 et 2 pixels en x et y. On s'aperçoit que ces décalages ne sont pas adaptées au profil 2-2' assez éloigné du premier. Une simple translation ne suffit donc pas à recaler les coordonnées des profils et des images. Cela est du à la précision des moteurs déplaçant le chariot de la sonde (image réalisée par Philippe Yamato).

d'oxydes obtenus en mode ponctuel aux mesures brutes correspondantes de l'image. Il a fallu décaler le profil 1-1' de 25 μm horizontalement et 10 μm verticalement, soit de 5 et 2 pixels pour obtenir la meilleure corrélation possible avec le profil de l'image correspondant. Ce décalage a pu être opéré très précisément car le profil coupe plusieurs phases ainsi qu'une inclusion dans le quartz. Ces limites sont autant de repères spatiaux. Le décalage du profil 1-1' n'est par contre pas similaire à celui du profil 2-2'. Les moteurs du plateau de la microsonde ont une précision de positionnement de l'ordre du μm . Cependant, en mode imagerie, ils se déplacent très vite et en continu. Cela doit affecter la précision de déplacement des moteurs. Par conséquent, le comportement des moteurs, en jouant sur la justesse de la quantification, a un effet néfaste pour définir nos standards. Nous proposons alors une 2^{ème} méthode permettant de créer des standards pour les images RX et de passer outre ce problème. Cela implique pour chaque phase de l'échantillon de réaliser une première analyse à 10 nA afin d'obtenir une mesure précise de la composition chimique, puis de refaire une nouvelle analyse sans déplacement du chariot avec cette fois-ci un courant équivalent à celui utilisé lors de l'acquisition de l'image RX (100 nA). On obtient alors pour une surface analysée une mesure élémentaire brute et absolue qui sera utilisée comme standard. Le temps de comptage de la 2^{ème} analyse réalisée à 100 nA doit être conséquent afin d'obtenir une bonne statistique de comptage. L'évolution de la mesure des rayons X émis par une cible étant linéaire au cours du temps, elle peut et doit être ensuite recalculée pour un temps de comptage équivalent à celui effectif durant l'acquisition des images RX.

Pour finir, nous présentons dans l'article De Andrade *et al.* de la partie II (§1.1, tab. 1) une comparaison entre des analyses quantifiées par la méthode de correction de référence PAP et cette méthode adaptée de Castaing.

2.1.5. Représentation des données quantifiées

Les résultats de la quantification des images RX sont donnés sous la forme de pourcentage de poids d'oxydes. D'un point de vu algorithmique, on transforme une matrice 3D des mesures brutes en une matrice 3D de composition en poids d'oxyde où les concentrations élémentaires sont portées par la 3^{ème} dimension. On peut alors visualiser des cartes de poids d'oxyde des éléments. Nos programmes calculent ensuite les formules structurales à partir des cartes de pourcentage de poids d'oxyde. Le calcul de la formule structurale pour un minéral donné est une normalisation des pourcentages de poids d'oxyde sur un nombre d'oxygènes adapté

(nombre d'oxygènes contenus dans la maille du minéral). Grâce aux masques des minéraux, on peut normaliser chaque minéral de l'image sur un nombre d'atome d'oxygène adapté. Ainsi, on obtient les cartes des formules structurales. Ces données sont également stockées sous la forme d'une matrice 3D.

2.2. Filtrage des analyses

Lors de la création des masques, certains pixels sont attribués à tort à un minéral. En effet, certaines analyses ne sont représentatives d'aucune phase. Il s'agit d'analyses hybrides entre différentes phases. Un pixel est la représentation du volume de la poire d'analyse qui parfois englobe la limite entre plusieurs grains, que ce soit en surface de l'échantillon ou plus en profondeur. Or, la fonction *clusterKmeans.m* qui crée les masques en utilisant des méthodes statistiques attribue toutes les analyses à une phase, y compris les analyses erronées et celles correspondant à des phases minoritaires en terme de proportion. Nous avons alors développé un programme qui filtre ces mauvaises analyses. En utilisant des critères pétrographiques, il améliore les masques en vérifiant que chaque pixel a bien été attribué au minéral qui lui correspond, et conserve uniquement les pixels dont les compositions de phases sont en adéquation avec les modèles d'activité correspondants.

Le principe de ce filtrage est le suivant : à partir des analyses réalisées dans un minéral, nos programmes ont calculé des formules structurales en chaque pixel, c'est-à-dire normalisé chaque élément du minéral sur un nombre d'atome d'oxygène donné, fonction du minéral (par exemple 10 pour les chlorites). Ce sont ces formules structurales qui sont testées. Pour chaque minéral, on peut calculer une ou plusieurs relations qui expriment la variabilité chimique en terme de pôles purs. Une relation entre les proportions normalisées des éléments peut être écrite à partir de l'écriture de la composition en terme de mélange des pôles purs. Par exemple, la formule structurale d'une chlorite est une combinaison linéaire des pôles purs (Fe-Mg) amésite (Am: $\text{Si}_2\text{Al}_4(\text{Mg,Fe})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), clinochlore (Clin: $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), daphnite (Daph: $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Fe}_5\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) et sudoïte (Sud: $\text{Si}_3\text{Al}_4(\text{Mg,Fe})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$). Ainsi découle des pôles purs des chlorites cette relation :

$$4 \text{ nSi} + 3 \text{ nAl} + 2 \text{ nR}^{2+} - 28 = 0, \quad (\text{R}^{2+} = \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Fe})^{2+}.$$

Il suffit ensuite de vérifier que cette relation est satisfaite pour chaque pixel. Si ce n'est pas le

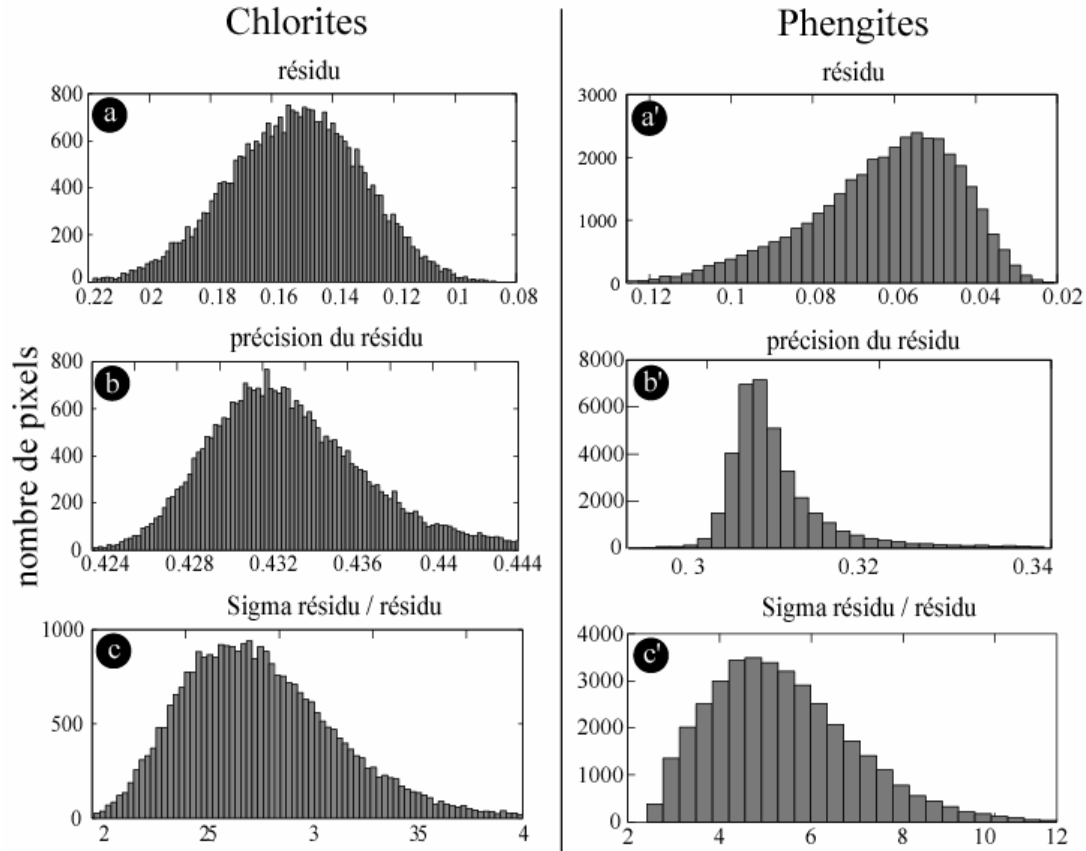


Figure 15: (a-a') Histogramme du résidu des chlorites et des phengites. On observe une déviation de la valeur moyenne de l'histogramme du zéro théorique. (b-b') Histogramme des valeurs de la précision sur le résidu. (c-c') Histogramme des valeurs de la précision du résidu divisées par les valeurs du résidu. Toutes les analyses dont le quotient était inférieur à 1 sont éliminées.

cas, le pixel est écarté. Toutefois, il nous faut tenir compte en premier lieu du problème de la précision analytique. En effet, une relation telle que celle ci-dessus n'est jamais satisfaite avec une précision infinie. Considérons la statistique du paramètre « résidu »:

$$\text{Res}_{\text{Chl}} = 4 \text{ nSi} + 3 \text{ nAl} + 2 \text{ nR}^{2+} - 28$$

Puisque les incertitudes peuvent être modélisées de façon assez satisfaisante par une loi gaussienne (approximation de la statistique de comptage de Poisson pour des taux de comptage suffisamment haut), nous pouvons utiliser la méthode de propagation d'erreur classique pour déterminer la largeur de l'intervalle de confiance. L'incertitude "sRes_{Chl}" propagée sur le résidu des chlorites est donc:

$$s\text{Res}_{\text{Chl}}^2 = 4^2 (\text{pSi} \cdot \text{nSi})^2 + 3^2 (\text{pAl} \cdot \text{nAl})^2 + 2^2 (\text{pR}^{2+} \cdot \text{nR}^{2+})^2$$

On appelle respectivement pSi , pAl et pR^{2+} la précision analytique (1 sigma) calculée avec l'équation 2 pour les paramètres correspondant nSi , nAl and nR^{2+} . A partir de ces observations, un critère classique est donc l'élimination de pixels dont le résidu calculé dévie du zéro théorique de plus de trois fois l'écart type estimé. En d'autres termes, nous éliminons les pixels pour lesquels la valeur absolue du quotient $Res_{Chl} / sRes_{Chl}$ est inférieur à un, car dans ce cas, le résidu est hors de l'intervalle de confiance autour de zéro. La figure 15 montre les histogrammes de Res_{Chl} , $sRes_{Chl}$ et $Res_{Chl} / sRes_{Chl}$ pour tous les pixels du masque des chlorites. L'histogramme Res_{Chl} n'est pas centré sur zéro. Ce biais est peut-être dû au fait que la calibration n'est pas rigoureusement exacte. Lorsqu'un biais (évalué comme étant la valeur moyenne de l'histogramme $mRes_{Chl}$) comme celui-ci apparaît, la gamme d'acceptation du résidu est donc l'intervalle $[mRes_{Chl} - 3 sRes_{Chl} ; mRes_{Chl} + 3 sRes_{Chl}]$. Nous illustrons les résultats du filtrage de la phase chlorite sous la forme d'une image (Fig. 16). Les pixels blanc représentent les analyses qui étaient au départ attribuées au masque des chlorites et ensuite éliminées lors du filtrage. Certaines de ces analyses sont des phases additionnelles (oxydes) qui n'ont pas été prises en compte durant la création des masques. On note que ces pixels éliminés semblent dessiner les contours de la queue de cristallisation de chlorites. Ceci s'explique par le fait que le spot d'analyse a mesuré en plusieurs points la limite entre cette queue de cristallisation et les phases environnantes. Ils sont également l'expression de la possible apparition de fines phases argileuses tardives en limite de grain.

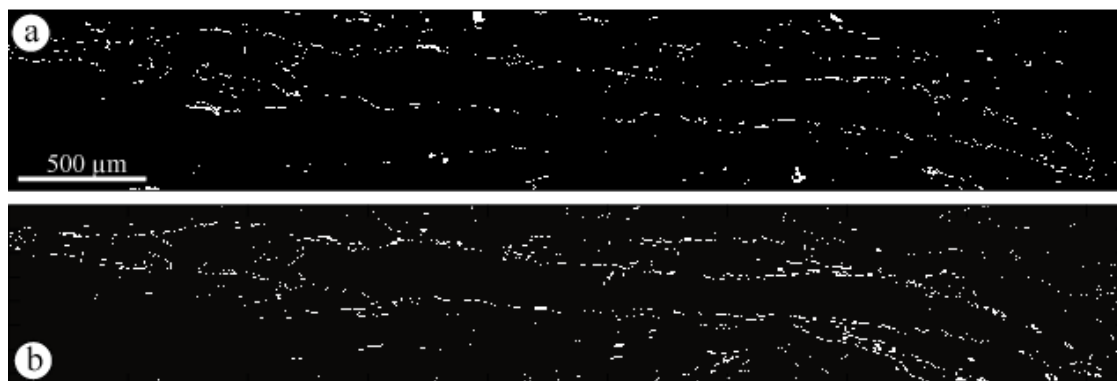


Figure 16: image des analyses de chlorites (a) et de phengites (b) éliminées par le programme de filtrage. Ces éliminations sont dues : à un bruit analytique excessif, des minéraux "accessoires" non pris en compte, ou encore des analyses correspondant à un mélange de 2 phases lorsque le faisceau d'analyse frappe la limite de 2 minéraux. Ces analyses filtrées mettent en évidence essentiellement la limite de la queue de cristallisation de chlorite bordée en majorité par des phengites.

3. Technique de thermodynamique appliquée aux images RX

L'idée première de la thèse est d'utiliser les images RX quantifiées comme données d'entrée aux calculs thermodynamiques. La finalité de ces calculs est d'obtenir une cartographie P-T qui devrait permettre d'identifier les domaines de la lame mince où la composition des minéraux est caractéristique des mêmes conditions P-T. Il serait alors possible d'identifier les minéraux formés au même moment, et de caractériser la position, la forme et la taille des différents domaines où l'équilibre thermodynamique est réalisé. Il serait également possible de mettre en évidence une chronologie relative entre ces différents domaines (à partir de leurs conditions P-T), et de superposer toutes ces informations aux microstructures. L'enjeu est de mieux comprendre les modalités d'évolution des systèmes minéralogiques en évolution P-T au cours du temps. Après quelques rappels généraux, je présenterai ensuite la technique de thermobarométrie que nous avons utilisée.

3.1. Méthodes d'estimation thermobarométrique

Depuis que Escola établit en 1914 le premier diagramme P-T de stabilité des paragenèses pour des roches basiques, la manière de quantifier les conditions P-T maximales atteintes par les roches s'est beaucoup améliorée, notamment grâce à l'amélioration des connaissances des propriétés thermodynamiques d'un grand nombre de minéraux. Deux approches sont utilisées par la suite. Elles correspondent à deux cas particuliers de la règle des phases. Il s'agit de la technique des multi-équilibres et de l'approche par minimisation d'énergie (pseudo-section).

La règle des phases est basée sur le nombre de degrés de liberté thermodynamiques d'un système hétérogène à l'équilibre. Mathématiquement, cela correspond à la différence entre le nombre de variables thermodynamiques dans le système et le nombre de contraintes sur ces variables. Les variables thermodynamiques V sont, dans un système hétérogène à l'équilibre, la pression, la température et l'activité de chaque pôle pur dans chaque phase de l'assemblage. Ce nombre de variables V est, pour un système fermé avec C composants indépendants, k phases P_k décrites par PP_k pôles purs :

$$V = 2_{(P,T)} + \sum_{k=1}^{P_k} PP_k \quad (2)$$

Ces variables sont contraintes par le nombre d'équilibres indépendants et les P_k équations sur

les proportions molaires de chaque pôle pur (avec comme contrainte sur ces pôles purs : $\sum_j X_j = 1$).

On exprime le nombre d'équilibres indépendants EI de la façon suivante :

$$EI = \sum_{k=1}^{P_k} PP_k - C \quad (3)$$

D'après la définition mathématique des degrés de liberté donnée ci-dessus, il s'en suit :

$$ddl = \sum_{k=1}^{P_k} PP_k + 2 - \left(\sum_{k=1}^{P_k} PP_k - C + P_k \right) \quad (4)$$

$$ddl = C + 2 - P_k \quad (5)$$

ddl est le nombre de variables indépendantes du système. Il est également synonyme de la variance du système.

Les proportions molaires des pôles purs sont connues grâce aux analyses. Les variables restantes sont la pression et la température. Donc, deux équilibres indépendants se coupant en un point P-T donné suffisent (au moins en théorie) à déterminer le système et trois ou plus à le surdéterminer. Comme le nombre d'équilibres indépendants est proportionnel au nombre de pôles purs présents dans les phases (eq. 2), il est possible de surdéterminer les conditions P-T d'équilibre (point de convergence des équilibres indépendants) si les phases de l'échantillon étudié présentent de nombreuses substitutions pouvant être décrites à l'aide de plusieurs pôles purs, et, d'un point de vue technique, si les données thermodynamiques de ces pôles purs sont connues. Pour cette raison, on peut parfois surdéterminer un système à forte variance, c'est à dire avec un nombre de phases faible. La technique des multi-équilibres s'appuie sur cette propriété, qui permet d'estimer un point P-T d'équilibre, même pour une paragenèse de variance élevée (> 0).

- ***Technique des multi-équilibres***

Nous avons adapté la technique des multi-équilibres aux images RX. L'intérêt principal de cette technique vient du fait que l'on peut travailler dans un système surdéterminé, c'est-à-dire, comme il a été expliqué précédemment, avec un nombre d'équilibres indépendants supérieur à deux. Ainsi, on peut déterminer toutes les variables du système. Ces équilibres sont calculés de la manière suivante.

Pour j pôles purs, on a (Parra *et al.*, 2002, Vidal *et al.*, 2001):

$$0 = \sum_j \nu_j \Delta_a G_j^{P,T} - RT \ln K$$

où ν_j est le coefficient stœchiométrique de l'équation, $\Delta_a G_j^{P,T}$ l'énergie libre de formation de Gibbs et K est la constante d'équilibre. K s'exprime :

$$K = \prod_j (a_{id\acute{e}ale} \gamma)_j^{\nu_j}$$

$a_{id\acute{e}ale}$ est la composante idéale de l'activité et γ est le coefficient d'activité calculé pour une contribution non idéale.

$$(a_{id\acute{e}ale})_j = \prod_s \prod_m \left(\frac{n_s}{r_m} X_m \right)^{r_m}$$

$$\gamma_j = \prod_s \prod_m \gamma_m^{n_s}$$

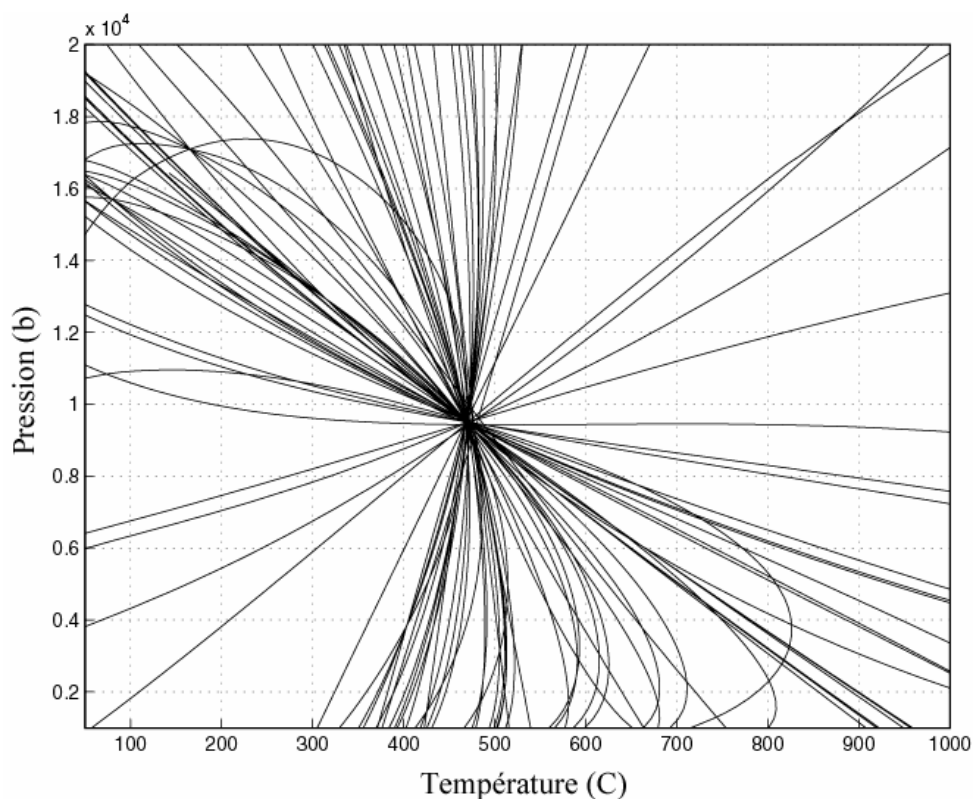
n_s est la multiplicité du s, r_m et X_m sont le nombre et la fraction de mole des cations m dans le site s.

γ_m est calculé selon l'expression :

$$n_s RT \ln \gamma_m = \sum W_{ij} X_i X_j \left[\frac{Q_m}{X_m} - 1 \right]$$

W_{ij} sont les paramètres de Margules et Q_m est le nombre d'indices i,j égal à m (0 ou 1).

Si les données thermodynamiques sont correctes et si la paragenèse observée est bien à l'équilibre, toutes les réactions d'équilibre intervenant dans le calcul de la $\sum \Delta G^2$ s'intersecteront en un point dans un diagramme P-T (figure 17).



	Chlorite	Phengite
SiO ₂	25.88	49.52
Al ₂ O ₃	21.47	29.68
FeO	29.79	2.93
MnO	0.60	0.00
MgO	11.53	1.89
CaO	0.06	0.00
Na ₂ O	0.00	0.37
K ₂ O	0.06	9.62

CHL [-xsi][-xAl][-xMg][-xFe][-xAl][-xV][-xMg][-xFe][-xAl][-xAl]
 CHL .368 .632 .271 .392 .264 .073 .387 .560 .037 .999
 MICA [-xSi][-xAl][-xAl][-xMg][-xFe][-xV][-xMg][-xFe][-xK][-xNa][-xo]
 MICA .668 .332 .847 .082 .072 .952 .026 .022 .827 .048 .125

Figure 17: diagramme P-T d'un équilibre chlorite - phengite - quartz - eau. 66 réactions sont tracées, 5 sont indépendantes. Chacune des 66 courbes tracées représente une réaction d'équilibre faisant intervenir des pôles purs de chlorite et de phengite. Les pôles purs utilisés pour les chlorites sont : le clinocllore, Mg-amésite, Fe-amésite, sudoite, daphnite; et pour les phengites : Al-céladonite, Fe-céladonite, muscovite, pyrophyllite. Les réactions se coupent parfaitement (sans montrer de dispersion) en un point représentant les conditions P-T d'équilibre de l'assemblage Chl-Phg-Qtz-H₂O. Cela indique que les chlorites et les phengites testées (composition chimique donnée ci-dessus en poids d'oxyde et en fraction molaire avec le format d'input de TWEEQ) sont à l'équilibre thermodynamique à 9.5 kbar et 475°C.

3.2. Technique des multi-équilibres appliquée aux images RX

Outre les problèmes d'imprécision des données thermodynamiques et des modèles de solution solide, une des difficultés de la technique des multi-équilibres est d'obtenir des analyses de minéraux à l'équilibre. C'est sur ce point que l'apport des images RX quantifiées est important. Lors d'une séance microsonde WDS classique, une cinquantaine d'analyses par lame est effectuée. Une image WDS relativement petite de 256*256 multiplie plus de 1000 fois le nombre d'analyses, ce qui permet d'avoir une vision beaucoup plus complète du système chimique que l'on étudie, de faciliter la recherche des équilibres locaux et de mieux comprendre la répartition de ces domaines en équilibre.

Posséder une grande masse de données est un avantage, mais il se pose très vite le problème de leur traitement, surtout lorsque l'on utilise des techniques assez compliquées comme celle des multi-équilibres. Le software de référence dans ce domaine est Tweeq (Berman, 1988, 1991). Avec ce logiciel, l'utilisateur doit tester manuellement chaque couple d'analyses pour identifier les équilibres thermodynamiques potentiels. Dans le cas de nos images RX, on a par exemple en moyenne 30 000 analyses de chlorites et de phengites. Si l'on voulait tester chaque chlorite avec chaque phengite, cela représenterait $30\,000^2$ soit 900 millions de calculs Tweeq qui sont évidemment irréalisable manuellement. Nous avons reprogrammé sous Matlab les équations présentées plus haut dans ce paragraphe sous la forme d'une fonction que l'on va appeler « fonction ΔG ». Elle calcule un ΔG de réaction(s) en fonction d'une pression et d'une température données, ainsi que de la composition des phases impliquées dans les réactions. Cette fonction est le noyau d'un grand nombre de programmes que nous avons réalisés. Une partie de ces derniers sont décrits dans le paragraphe suivant. La fonction ΔG est automatisée. Les arguments d'entrée de la fonction sont, tout comme dans Tweeq, la composition des phases à tester qui peuvent être sélectionnées automatiquement. Nous avons également programmé des sous fonctions appelées par la fonction ΔG . Elles calculent le G° de l'eau pour les réactions hydratées et le G de désordre pour les réactions impliquant l'albite. Par contre, le calcul des activités non idéales pour les minéraux autres que les chlorites et les phengites n'est pas encore automatisé.

4. Estimation de la précision des calculs P-T

Comme nous l'avons déjà précisé plus haut, si une paragenèse observée est bien à l'équilibre thermodynamique, toutes les réactions d'équilibre doivent en théorie s'intersecter en un point dans un diagramme P-T (figure 17). Dans la pratique, on obtient rarement des intersections parfaites sans dispersion. Pour des phases réellement à l'équilibre, une dispersion peut être observée à cause des incertitudes liées aux analyses, aux modèles de solution solide ou encore aux propriétés thermodynamiques standards des pôles purs. La source d'erreur liée aux incertitudes sur les données thermodynamiques est très dure à estimer. En effet, les données thermodynamiques sont calculées à partir d'une base de données intercohérentes. Nous utilisons dans cette thèse la base de Berman (1988) compatible avec Tweeq (Berman, 1991) et Theriak-Domino (De Capitani, 1994, dernière version 2005). Or, cette base a été bâtie à partir de données expérimentales et naturelles de niveaux de confiance variables. De plus, les incertitudes d'un grand nombre de données thermodynamiques associées aux pôles purs de la base ne sont pas connues. Ces incertitudes affectent la justesse des estimations P-T en les éloignant de leur valeur réelle mais affectent probablement peu leur position relative.

L'autre source d'erreur liée aux incertitudes analytiques de la microsonde est par contre estimable en utilisant par exemple la méthode de Monte Carlo (Lieberman et Petrakakis (1992), Vidal et Parra (2000), Rimmelé *et al.* (2004)). Cette estimation est d'autant plus importante que la précision des analyses de nos images est moins bonne que celle des analyses ponctuelles classiques. Tout d'abord, il faut choisir des phases de référence dont les compositions semblent à l'équilibre thermodynamique. C'est le cas de la paragenèse à chlorite-phengite-quartz-eau que l'on retrouve sur la figure 17. Nous avons tiré aléatoirement 2*10000 analyses de chlorites et de phengites autour des compositions de ce couple Chl-Phg de référence montrant un équilibre thermodynamique « parfait ». Nous calculons la précision des mesures pour chaque élément du couple de référence avec la loi de Poisson. Les analyses sont tirées aléatoirement dans un intervalle de composition défini à partir des valeurs moyennes de composition des deux phases et de leurs précisions correspondantes (exemple pour Si : $Si_{\text{aléatoire}} = Si_{\text{référence}} \pm x$, ($x \in [-P_{Si}, +P_{Si}]$ et P_{Si} est la précision absolue sur Si)). On obtient alors 10000 paires de Chl-Phg pour lesquelles on va calculer automatiquement sous Matlab à quelles P et T la $\sum \Delta G^2$ de réaction est à son minimum. Pour calculer les conditions P-T d'équilibre, notre procédure est différente de celle de Tweeq. Celui-ci calcule la moyenne des intersections des réactions dans l'espace P-T afin d'obtenir le barycentre des intersections

assimilé aux conditions P-T donnant une $\sum \Delta G^2$ de réaction minimal. Dans notre cas, nous minimisons directement la fonction $\sum \Delta G^2$ en fonction de P et T. Cette méthode est plus rigoureuse que celle de Tweeq puisque le barycentre des intersections n'est pas exactement l'endroit où le $\sum \Delta G^2$ de réaction est le plus bas. En effet, la fonction $\sum \Delta G^2$ a une forme assez compliquée dans l'espace P, T, ΔG . Elle montre notamment des variations de pente autour de son minimum. Les travaux précédents (Vidal et Parra (2000), Rimmele et Parra (2004)) montrent que le domaine d'incertitude, pour des paragenèses faisant intervenir les phases Chl Phg, a la forme d'une ellipse dans un champ P-T. Nous avons effectué deux séries principales de tests de Monte Carlo. Lors de la première série de tests, les estimations P-T optimales des couples tirés aléatoirement prennent en compte 1/3 des réactions faisant intervenir les pôles purs de chlorites et de phengites (22 réactions considérées sur 66, 5 indépendantes sur 5 possibles). La deuxième série prend en compte les 66 équilibres. Le but de ces deux séries de calcul est d'observer l'influence du nombre d'équilibres pris en comptes sur les estimations P-T. Si le résultat des tests est concluant avec 1/3 des réactions, cela permettrait de diviser les temps de calcul par 3, ce qui est loin d'être négligeable dans le cas de nos images comportant en général entre 20000 et 50000 analyses de Chl et de Phg. Les 22 réactions ont été choisies en fonction de leur sensibilité aux variations de composition chimique. Il faut cependant garder en mémoire que la sensibilité d'une courbe de réaction va varier selon l'activité des pôles purs considérés. En règle générale, plus la fraction d'un pôle pur est petite pour un minéral donné, plus les réactions d'équilibre faisant intervenir ce pôle pur vont être sensibles aux faibles variations d'activité.

- La figure 18 montre les résultats de la première série de tests réalisés sur 22 réactions faisant intervenir tous les pôles purs de Chl et de Phg pour lesquels les données thermodynamiques sont connues. Pour les phengites, nous utilisons (Parra *et al.*, 2002): muscovite (Ms: $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{KO}_{10}(\text{OH})_2$), pyrophyllite (Prl: $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), céladonite (Cel: $\text{Si}_4\text{Al}(\text{Mg,Fe})\text{KO}_{10}(\text{OH})_2$), paragonite (Pg: $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{NaO}_{10}(\text{OH})_2$), phlogopite (Phl: $\text{Si}_3\text{AlMg}_3\text{KO}_{10}(\text{OH})_2$) et pour les chlorites (Vidal *et al.*, 2005): (Fe-Mg) amésite (Am: $\text{Si}_2\text{Al}_4(\text{Mg,Fe})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), clinochlore (Clin: $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), daphnite (Daph: $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{Fe}_5\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) et sudoïte (Sud: $\text{Si}_3\text{Al}_4(\text{Mg,Fe})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$). Le résultat principal est l'ellipse d'incertitude (fig. 18(6)). L'écart type à 2σ de ce nuage de points donne une précision de ± 130 °C et de ± 5 kbar. On devrait considérer qu'il y a équilibre thermodynamique entre une Chl et une Phg si la $\sum \Delta G^2$ des réactions pour des conditions P-T optimum est inférieur au $\sum \Delta G^2$ moyen du nuage $\pm 2 * \text{l'écart-type}$ soit 37 kJ. Le nuage montre une tendance se

dirigeant vers les hautes P hautes T. Celle-ci a un impact visuel important mais en réalité, elle est représentative de peu de points. Nous avons souvent été confronté au problème du rendu visuel lorsque l'on travail sur des milliers voir des dizaines de milliers de points. Un faible pourcentage de points éloignés du centre de gravité d'un nuage de points peuvent apparaître comme significatifs lorsqu'ils sont représentés dans un diagramme. Pour résoudre ce problème, nous avons alors créé un algorithme capable de construire une matrice de densité de points dans un référentiel quelconque. La figure 19 montre le résultat sur les conditions P - T des couples Chl et Phg générées aléatoirement. La tendance mise en évidence sur la représentation graphique précédente disparaît presque sur la fig. 19(1) et totalement sur la fig. 19(2). Pourtant, si la densité des points de la tendance observée est faible, ils représentent tout de même 15 % des couples Chl - Phg tirés aléatoirement. De plus, les conditions P-T des minimum de la $\sum \Delta G^2$ de ces couples montrent une importante variation en comparaison de la taille de l'ellipse, ce qui augmente sensiblement l'estimation des incertitudes analytiques. Nous avons alors éliminé les couples dont les $\sum \Delta G^2$ minimum correspondent à des conditions P-T se trouvant hors de l'ellipse des erreurs propagées. Les nouveaux écarts-types (2σ) calculés en P et T donnent ± 2.4 kbar, ± 55 °C. Cette nouvelle estimation des incertitudes reste rigoureuse. Cela implique juste que quelques analyses de Chl pas assez précises et se retrouvant dans un domaine de composition particulier, puissent être considérées à tort comme n'étant pas à l'équilibre avec une phengite donnée. Au final, les paires d'analyses Chl Phg montrant un $\sum \Delta G^2$ de réaction minimum supérieur à 22 kJ (moyenne + 2σ) seront considérées comme étant en déséquilibre thermodynamique.

Afin de mieux comprendre la tendance observée sur la figure 18, notamment dans les diagrammes représentant le $\sum \Delta G^2$ en fonction de P et T, nous avons mené deux nouveaux tests de propagation d'erreur en ne faisant varier dans un premier temps que la composition des Phg, puis, que la composition des Chl (fig. 20). Le résultat de cette propagation d'erreur pour les Phg montre un ellipsoïde plutôt bien dessiné dans le diagramme P-T. Dans le diagramme $\sum \Delta G^2$ vs T, on voit deux branches assez courtes et un peu dissymétriques indiquant logiquement que les $\sum \Delta G^2$ des réactions augmentent lorsque les compositions des Chl s'éloignent de la composition de référence. Quant aux diagrammes concernant les Chl, ils montrent sans équivoque que cette phase est responsable de la tendance étudiée. Les deux branches observées dans les binaires T et P vs $\sum \Delta G^2$ sont plus fines et plus fortement dissymétriques. Surtout, le nuage de point des erreurs analytiques propagées dans le binaire P-

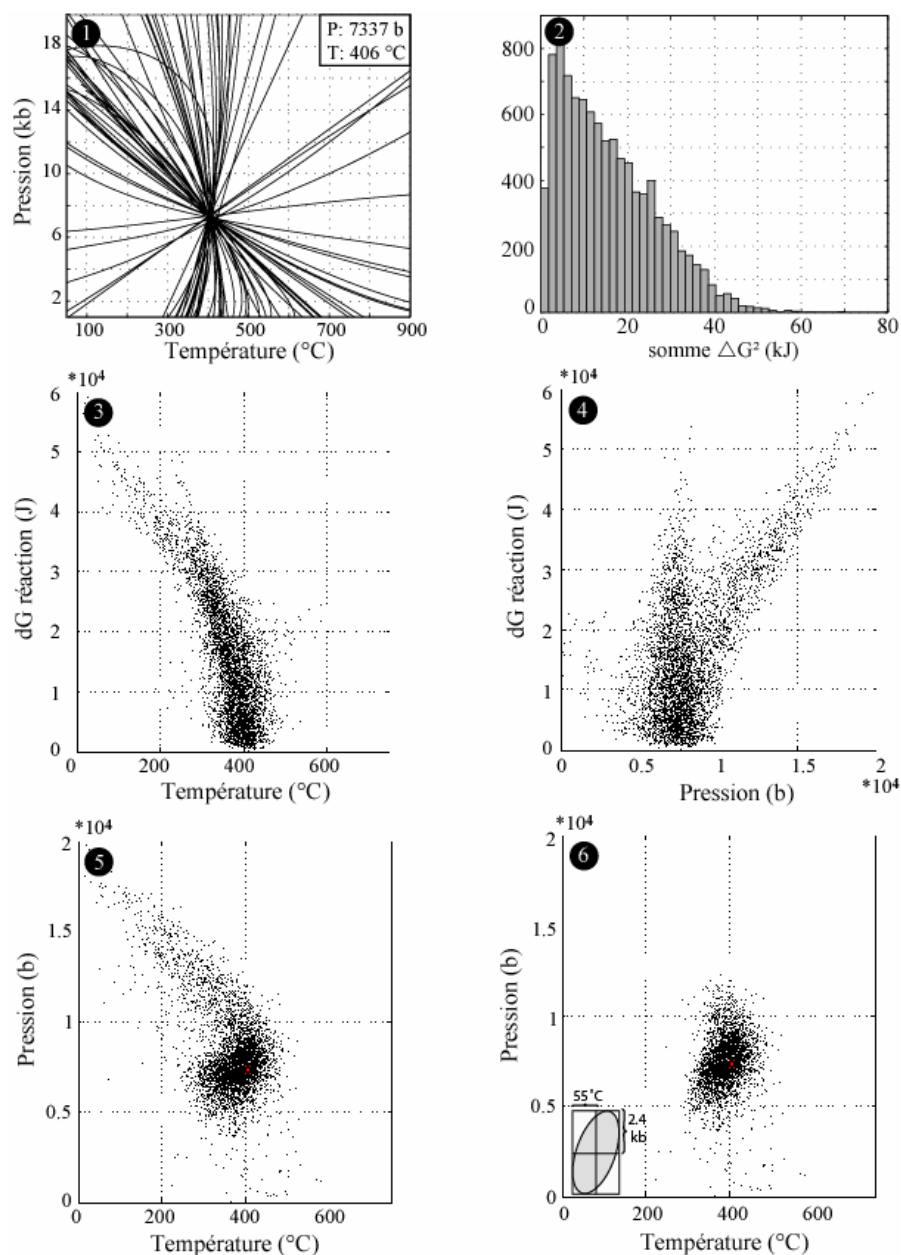


Figure 18: Test de propagation d'erreur par Monte Carlo sur un couple Chl - Phg à l'équilibre thermodynamique. 22 des 66 réactions possibles ont été utilisées pour les calculs. 10000 tirages aléatoires ont été réalisés sur ce couple. L'histogramme de la $\sum \Delta G^2$ est représenté en (2). (3) et (4) montrent l'évolution de la $\sum \Delta G^2$ minimisée en fonction de P et T. (5) est le résultat de Monte Carlo dans un diagramme P-T. Le nuage de points dessine une "ellipse" (2σ : 5 kbar en P et 130 °C en T) ainsi qu'une tendance vers les plus hautes pressions et les plus basses températures. Ce résultat est intéressant mais cependant, le nombre de points hors de l'ellipse est négligeable, comme le montre la figure (6) où les points ayant une $\sum \Delta G^2$ supérieure à 22 kJ sont éliminés. Ainsi, de manière empirique, nous avons tracé une ellipse des incertitudes de $\pm 55^\circ\text{C}$ et ± 2.4 kbar.

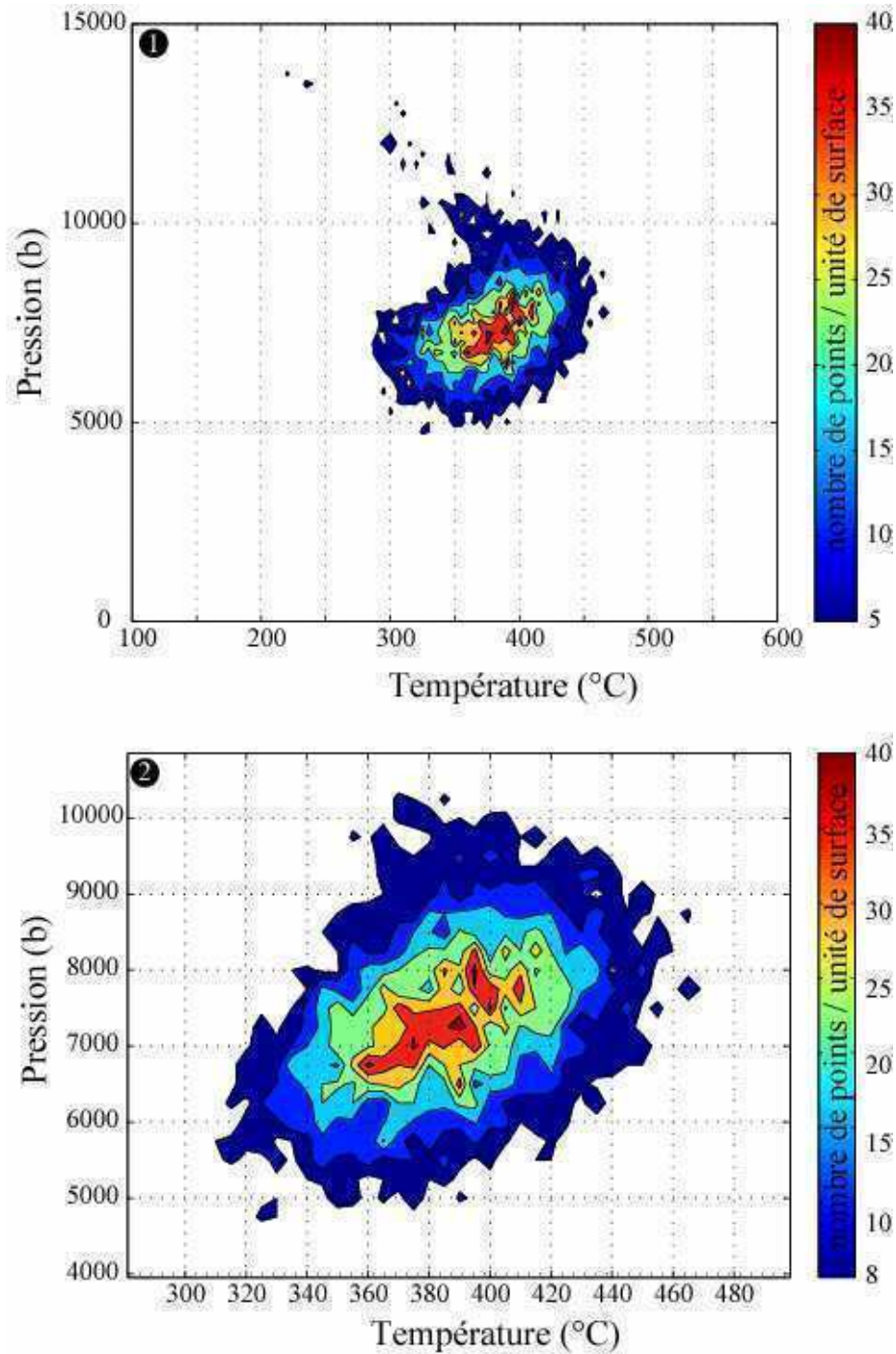


Figure 19: (1) et (2), représentation en courbes de niveaux de l'ellipse d'incertitude analytique calculée par la méthode de Monte Carlo. Ce sont les mêmes données que celles représentées dans la figure 18(5). La différence entre (1) et (2) vient de la densité de points par unité de surface minimum représentée (5 pour (1) et 8 pour (2)). Cette représentation montre que les points de la tendance qui s'éloignent de l'ellipse et qui ont un impact visuel important sur la figure 18 sont en réalité très minoritaires. L'unité de surface sur laquelle on compte le nombre de points est $5^{\circ}\text{C} \times 250 \text{ b}$.

T ne dessine pas un ellipsoïde mais une forme ressemblant à un « boomerang » dissymétrique. La figure 21 représente les pôles purs de Chl en fonction de P, T et ΔG . Elle explique que les formes non elliptiques que l'on retrouve dans les diagrammes P vs T, T vs $\sum \Delta G^2$ et P vs $\sum \Delta G^2$ sont dues aux pôles purs sudoïte et amésite. Nous avons ensuite effectué une étude de la sensibilité du $\sum \Delta G^2$ de réaction aux variations systématiques des compositions élémentaires des chlorites. Nous avons créé des nouvelles compositions à partir de la Chl de référence mais cette fois-ci de manière non aléatoire. Nous faisons varier la composition de la Chl élément par élément de - 3 à +3 fois l'écart-type autour de la valeur élémentaire moyenne. Ces compositions sont représentées dans des diagrammes binaires de pôles purs (fig. 22). Comme lors de l'étude de Monte Carlo sur la phase Chl, nous calculons ensuite les conditions P-T optimales pour chaque composition de Chl créée artificiellement avec la Phg de référence. Les résultats reportés dans la figure 23 sont comparés aux résultats du test de Monte Carlo dans trois diagrammes P vs T, T vs $\sum \Delta G^2$ et P vs ΔG . Les tendances observées dans le test de Monte Carlo sont expliquées essentiellement par Si, puis par Fe, les deux éléments les plus abondants. L'abondance n'est pas le seul facteur influant les résultats P-T puisque l'Al joue ici un rôle moins important que le Mg. Cela s'explique par le fait que la variation de l'Al influe moins que le Mg sur la fraction de sudoïte d'une analyse. En conclusion, cette première série de tests montre que 85 % des points obtenus forment un ellipsoïde alors que les 15 autres pourcent dessinent une tendance qui n'était pas attendue compte tenu de la bibliographie existante. Cette tendance est due aux variations des conditions P-T en fonction des variations de composition des Chl. Quelques réactions d'équilibre faisant intervenir le pôle pure sudoïte sont particulièrement sensibles à certaines gammes de composition chimique. Mais avant d'aller plus loin dans cette étude, nous nous sommes livrés à un nouveau test de Monte Carlo en prenant en compte les 66 réactions possibles.

- Ce nouveau test met en évidence deux résultats principaux. Tout d'abord, la tendance vers les hautes P basses T disparaît (fig. 24). Le fait d'utiliser trois fois plus de réactions pour la minimisation d'énergie modère l'effet des réactions qui se croisaient à hautes P basses T sur le calcul du $\sum \Delta G^2$ minimum. Le poids de ces réactions devient trois fois plus faible. De ce cas, le fait de considérer toutes les réactions minimise les erreurs des estimations P-T. Le critère d'acceptation d'équilibre fixé à 22 kJ lors du premier test de Monte Carlo (utilisant uniquement 22 réactions) semble être adapté à ce nouveau test. Le second résultat est que, si l'on filtre l'ellipsoïde en éliminant les couples ayant une $\sum \Delta G^2$ minimum supérieur à 22 kJ pour le calcul de son centre de gravité, l'utilisation d'un plus grand nombre de réactions

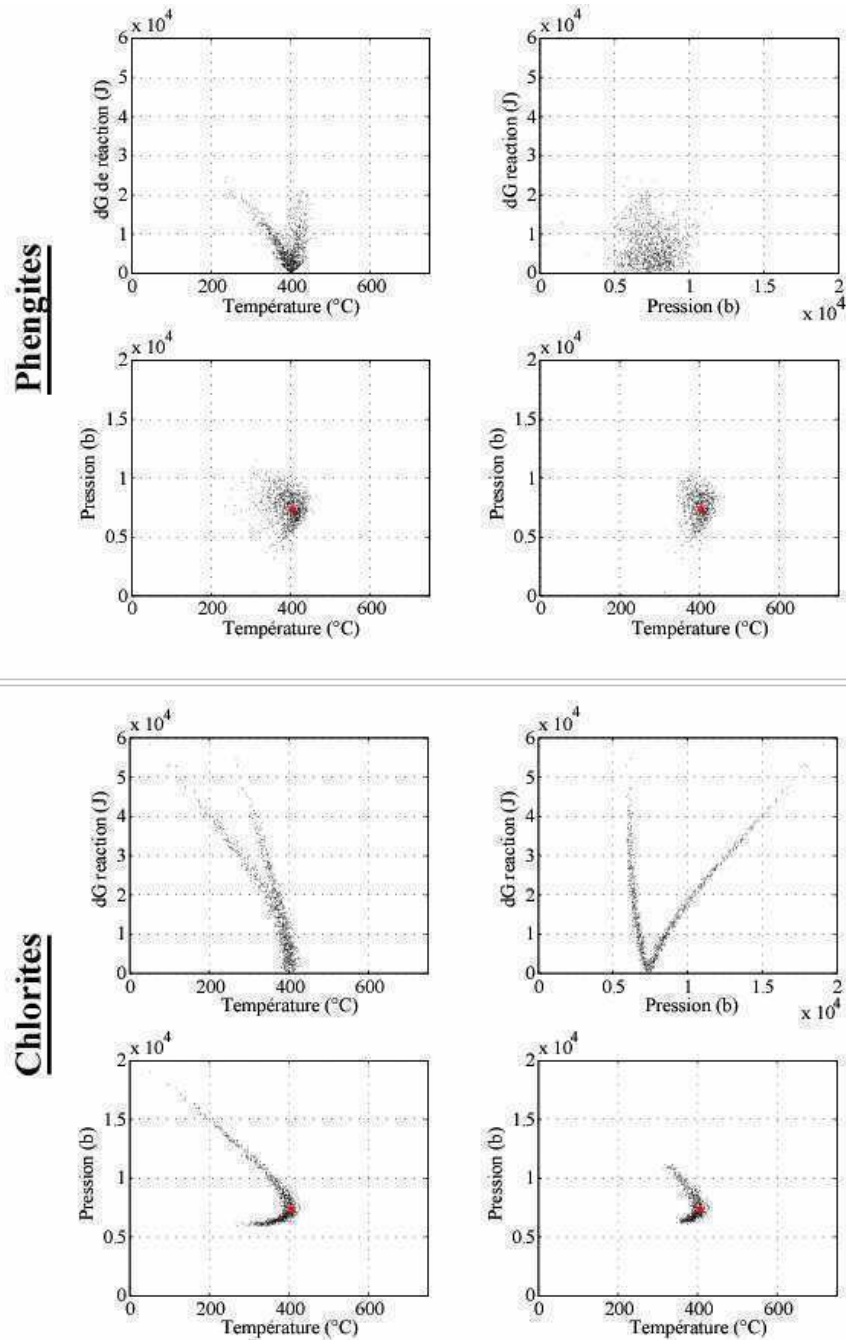


Figure 20: Test de propagation d'erreur par la méthode de Monte Carlo à partir du même couple d'analyse Chl - Phg de la figure 18 en faisant varier séparément et de manière aléatoire la composition de la phengite puis celle de la chlorite (1000 tirages de chaque). On découple ainsi les effets conjugués de la propagation d'erreur sur chaque phase. La répartition des optimums P - T pour les Phg dessine une ellipse. Par contre, aux vues des optimums P-T des chlorites, il apparaît clair que la tendance observée dans le diagramme P-T de la figure 18 est à attribuer aux variations de composition des chlorites.

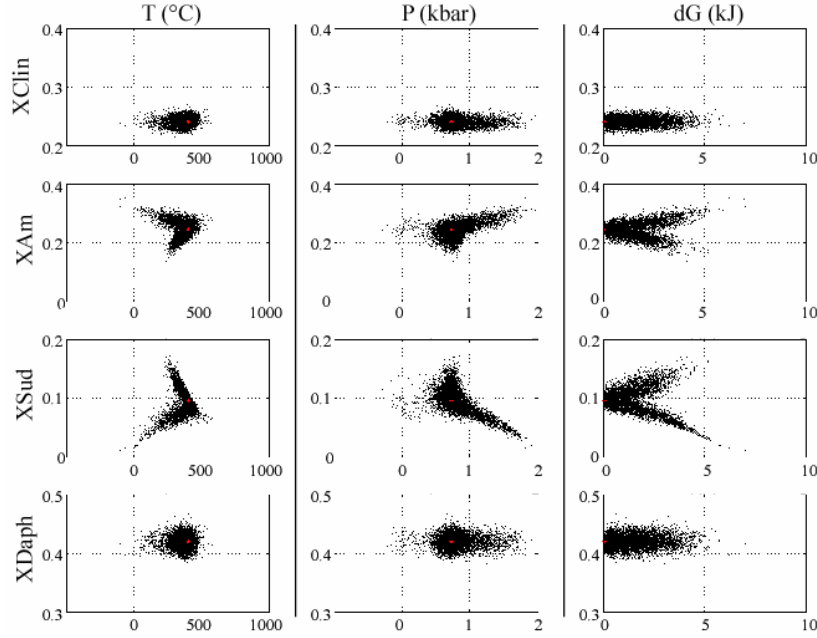


Figure 21: résultats des tests de propagation d'erreur par la méthode de Monte Carlo sur les chlorites exprimés dans des diagrammes « Pôles purs vs T , P et $\Sigma\Delta G^2$ ». T , P et $\Sigma\Delta G^2$ sont contrôlés essentiellement par la fraction de sudoïte et d'amésite.

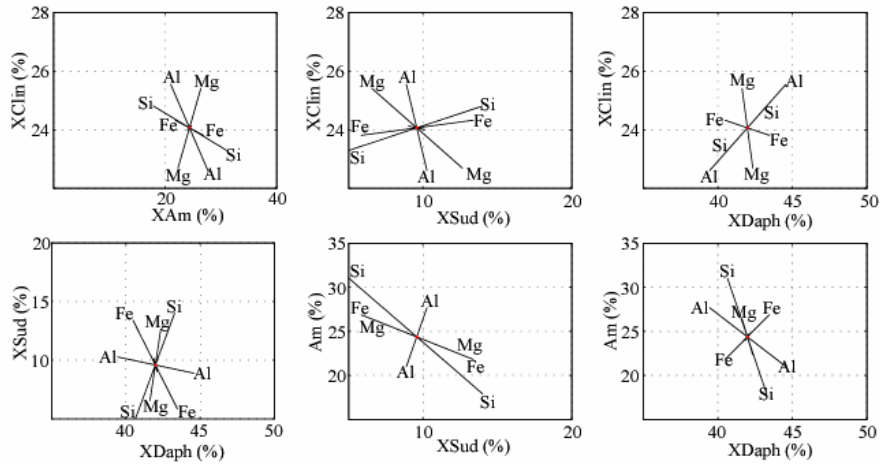


Figure 22: étude systématique de la sensibilité des paramètres "composition de la Chl" de la fonction ΔG . Dans ces diagrammes binaires de pôles purs de Chl (sudoïte, amésite, clinocllore, daphnite), le point rouge représente la composition de la Chl utilisée comme référence pour la propagation d'incertitude analytique. Les lignes bleues matérialisent différentes compositions de Chl générées en changeant la teneur d'un seul élément à la fois en restant dans une gamme de composition permise par la précision analytique. Elles mettent en évidence l'importance relative des éléments pour chaque pôle pur. Ces compositions vont servir à calculer les P , T et $\Sigma\Delta G^2$ optimum avec la Phg de référence utilisée dans le calcul de propagation d'erreur.

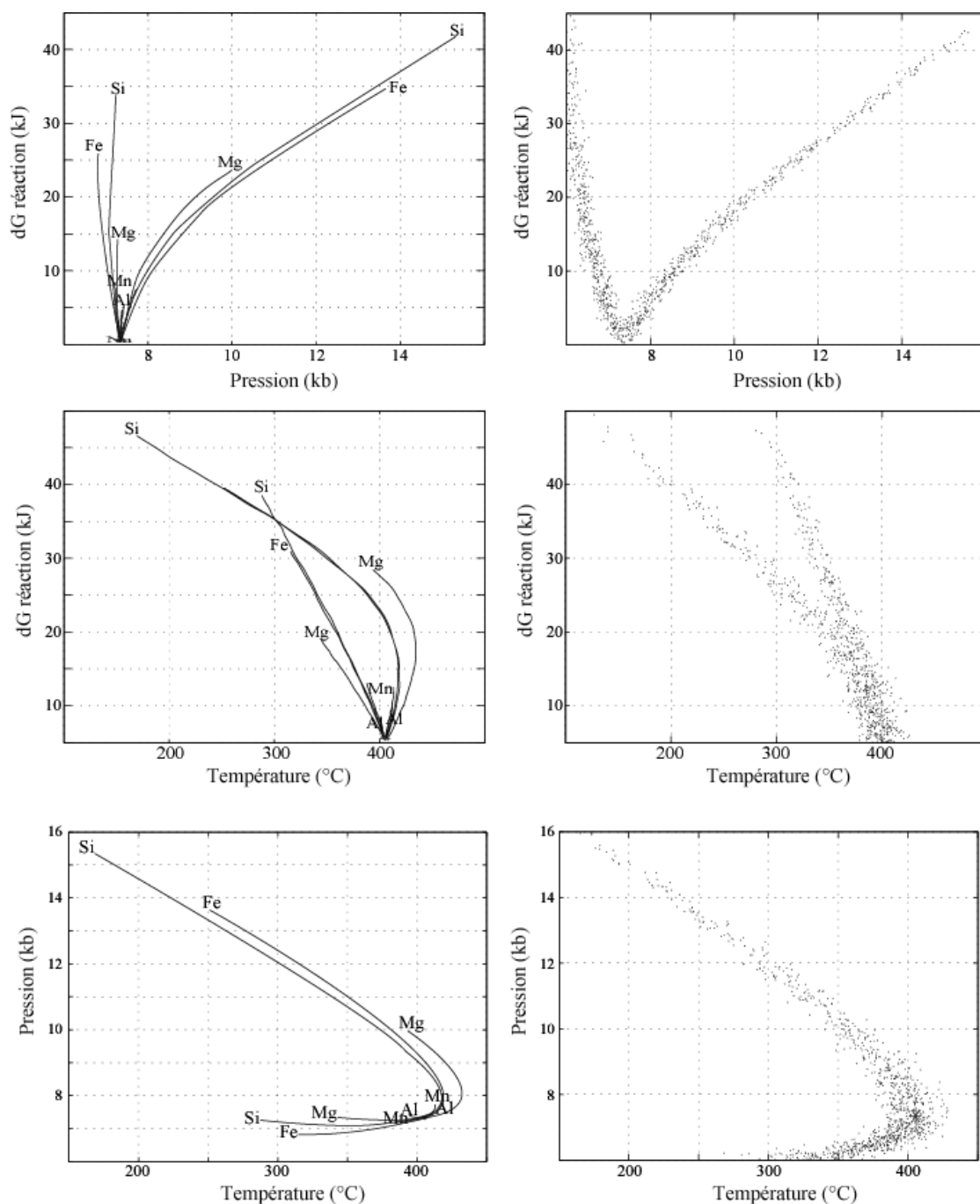


Figure 23: résultats de l'étude systématique de la sensibilité des éléments chimiques des Chl sur la fonction ΔG . Les graphes de droite sont le résultat du test de propagation d'erreur analytique global (sur tous les éléments à la fois) pour les Chl. Les graphes de gauche décomposent l'effet de chaque élément sur les P-T optimums (du point de vue du ΔG). On voit nettement sur les diagrammes P vs T que la tendance chimique allant vers les hautes P basses T est essentiellement contrôlée, par ordre d'importance, par certaines valeurs extrêmes de Si, de Fe, puis de Mg.

d'équilibre change peu la position et la taille de l'ellipsoïde des incertitudes analytiques. Les centres de gravité des deux ellipses filtrées à 22 kJ montrent une différence de 12 °C et 156 b (Tab. 5). Donc, avec un critère d'acceptation d'équilibre suffisamment sévère basé sur le ΔG , l'utilisation d'un tiers des équilibres pour l'optimisation est satisfaisant. La taille de d'ellipse d'incertitude ainsi obtenue est de $\pm 65\text{ °C} \pm 2.5\text{ kbar}$. La figure 25 représente des réactions d'équilibre dans un diagramme P vs T de 5 couples Chl-Phg caractéristiques. Elle correspond à un test de Monte Carlo supplémentaire réalisé sur un couple équilibré pour des conditions P-T différentes du précédant. Ils ont été sélectionnés en fonction de leur $\sum \Delta G^2$ de réaction et de leur T optimums. Ils permettent de visualiser la dispersion des courbes correspondant à un $\sum \Delta G^2$ donné. Les écart-types des intersections des courbes sont également donnés. Ils ont été calculés avec intersx, un sous programme de tweek. Ces valeurs sont toutefois un peu faussées puisque ces calculs ont été réalisés en ne prenant pas en compte les réactions s'intersectant avec un angle inférieur à 15°. Cette procédure tend à minimiser les erreurs d'estimations P-T. Les estimations des intersections pour des réactions se coupant avec un angle faible vont être particulièrement sensibles au bruit analytique ou aux incertitudes sur les données thermodynamiques. Ceci explique en partie que, pour un même $\sum \Delta G^2$ de réaction, on puisse obtenir des dispersions assez différentes, notamment en P.

	22 réactions	66 réactions	Couple de référence
Moyenne :			
P (b)	7377	7221	7340
T (°C)	389	401	405
Ecart-type (2 σ) :			
P (b)	1634	1237	
T (°C)	37	40	

Tableau 5: comparaison de la moyenne et de la dispersion des optimums P-T des couples Chl - Phg simulés aléatoirement et filtrés à 22 kJ. Lors du calcul du $\sum \Delta G^2$ de réaction sont pris en compte, soit un tiers, soit la totalité des réactions d'équilibre.

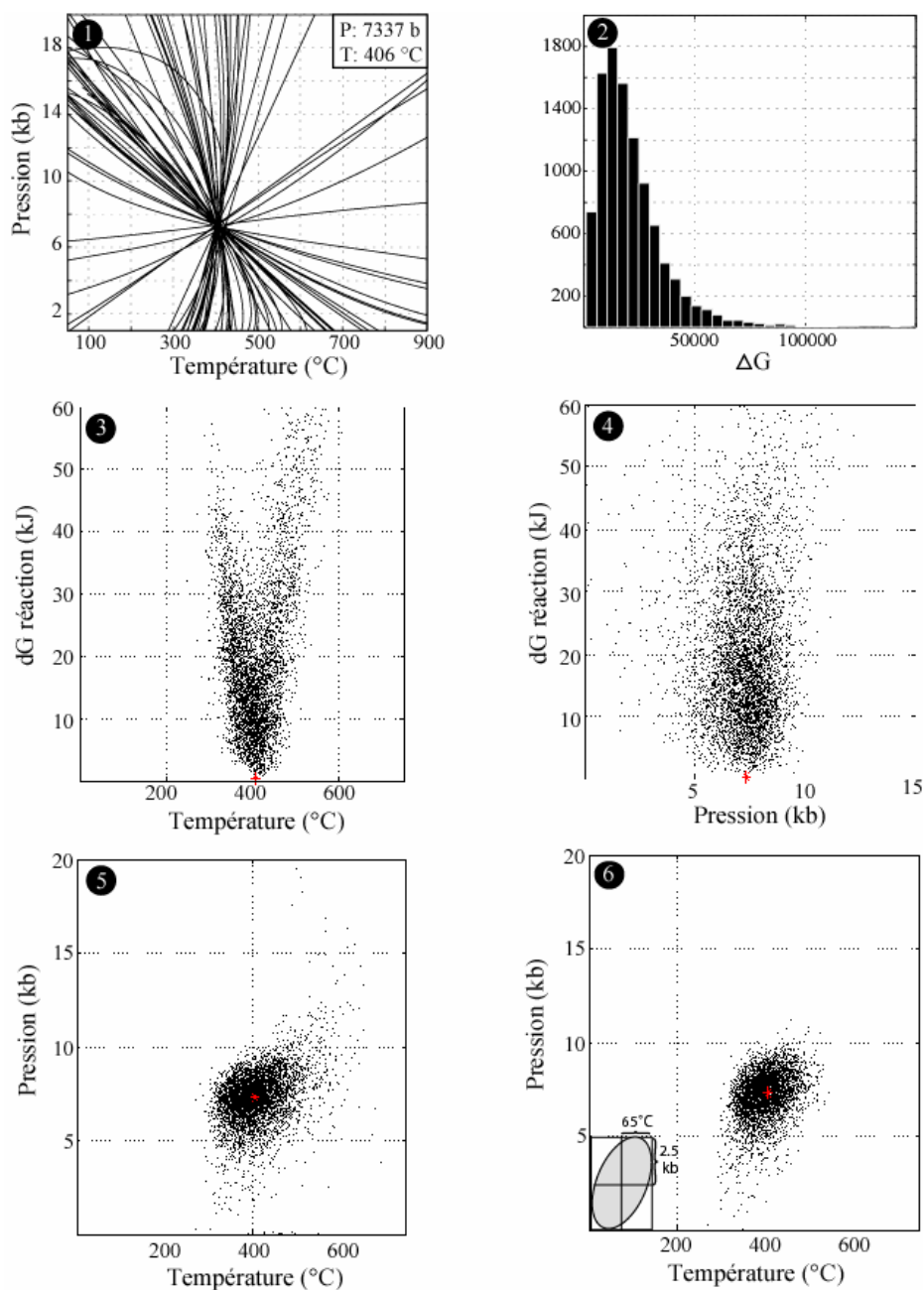


Figure 24: Test de propagation d'erreur par Monte Carlo sur un couple Chl - Phg à l'équilibre thermodynamique 7.3 kbar - 406 °C. 10000 tirages aléatoires ont été réalisés sur ce couple. L'histogramme du $\Sigma\Delta G^2$ est représenté en (2). (3) et (4) montrent l'évolution de $\Sigma\Delta G^2$ optimal en fonction de P et T optimisées. (5) est le résultat de Monte Carlo dans un diagramme P-T. Le nuage de points dessine un "ellipsoïde" (2σ : 2.5 kbar en P et 65 °C en T). La tendance vers les plus hautes Pet les plus basses T qui étaient visibles sur le premier test de Monte Carlo prenant en compte un tiers des réactions n'apparaît plus. La taille de l'ellipsoïde d'incertitude sur les optimums filtrés à 22 kJ (6) reste toutefois sensiblement la même.

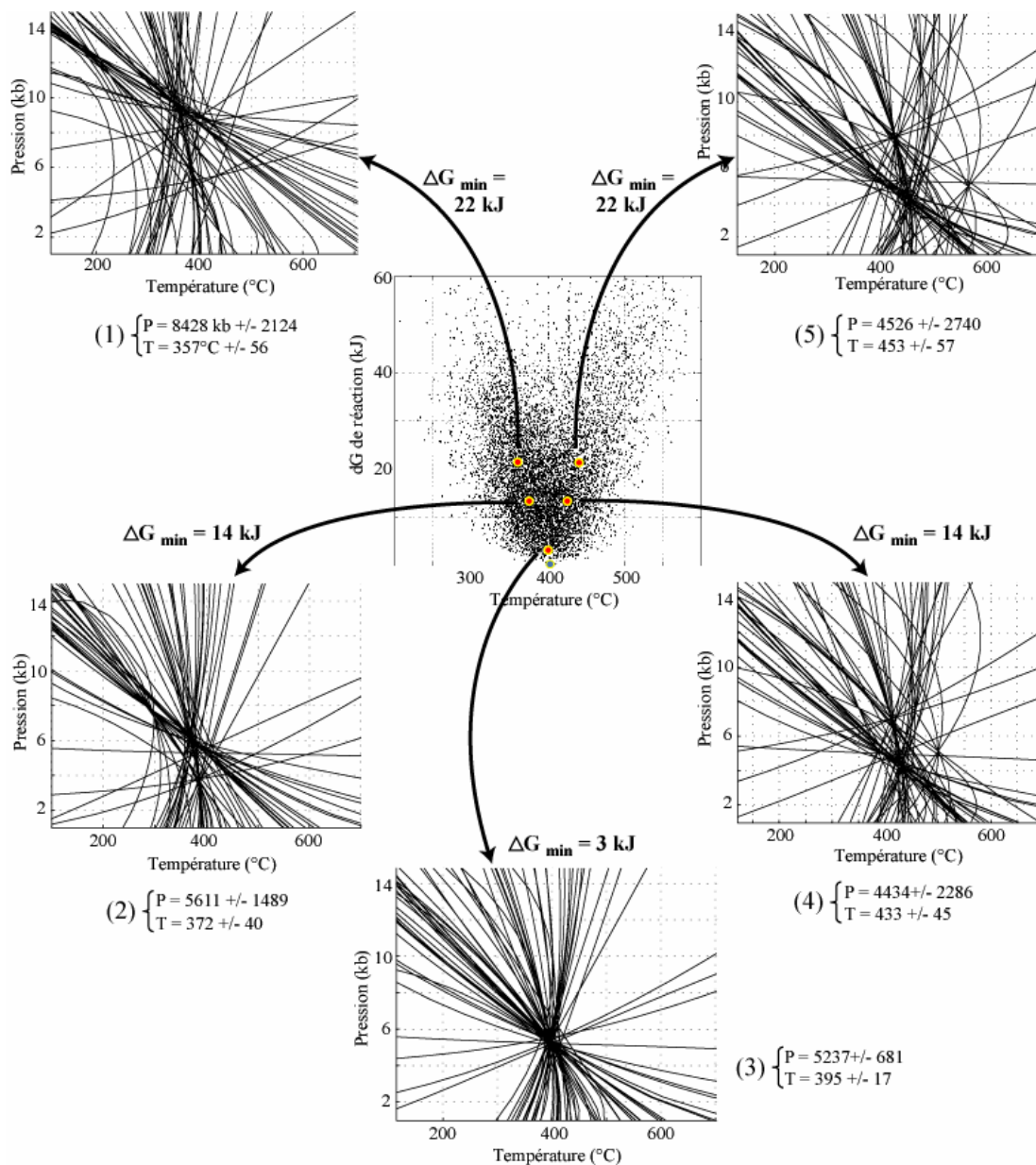


Figure 25: représentation des réactions d'équilibre dans des diagrammes P-T pour 5 couples Chl - Phg caractéristiques issus du calcul de propagation d'erreur analytique autour du couple de référence représenté par un point bleu sur le diagramme $\Sigma\Delta G^2$ vs T. Ces diagrammes permettent de visualiser la dispersion des courbes autour du point d'équilibre pour des couples d'analyses plus ou moins proche de la limite d'acceptation d'équilibre fixée à 22 kJ. Nous reportons également pour chaque graphe la somme des $\Sigma\Delta G^2$ de réaction au carré ainsi que les résultats d'intersx. Ce sous-logiciel de tweeq calcule une P et T d'équilibre en moyennant les valeurs des intersections des courbes. Il donne aussi l'écart-type (en P et T) des intersections. On a ainsi une idée de la dispersion sur les intersections pour un $\Sigma\Delta G^2$ de réaction donné.

En conclusion, en utilisant un critère d'équilibre suffisamment discriminant basé sur une $\sum \Delta G^2$ des réactions minimum acceptée (équivalant à une dispersion minimum acceptée), nous obtenons une incertitude sur P-T pour les analyses composant nos images RX de ± 55 °C et ± 2.4 kbar. Toujours grâce à ce critère d'équilibre, le fait d'utiliser un tiers des réactions faisant intervenir les pôles purs de Chl – Phg affecte peu les estimations P-T. Cela permet d'augmenter d'un facteur 3 la vitesse des calculs.

Si les barres d'incertitudes paraissent relativement importantes, il faut tout de même garder à l'esprit que nous travaillons sur une grande quantité de données. Par la suite, nous avons utilisé deux approches différentes pour les manipuler :

- La première consiste à discrétiser l'information contenue dans les images en calculant des compositions chimiques moyennes sur des groupes de pixels chimiquement proches. Cela revient presque à répéter plusieurs fois une même analyse et à obtenir ainsi une bonne statistique de comptage. Les analyses de compositions moyennes obtenues pour chaque groupe sont alors précises.
- La deuxième méthode consiste à automatiser les calculs des estimations P-T. Dans ce cas, les incertitudes sur P et T calculées dans ce paragraphe sont valables pour chaque résultat. Cependant, lorsque l'on reporte tous nos résultats dans un diagramme P-T, le nombre de points calculés est suffisamment important pour « matérialiser » en quelque sorte les barres d'erreurs. Les estimations P-T les plus éloignées des valeurs réelles dus à une précision trop faible sont facilement identifiables, notamment si les résultats sont affichés sous la forme d'un diagramme de densité (fig.32 et 51).

5. Comportement du ΔG : influence sur la minimisation de cette fonction

Suite à des résultats sur la minimisation de la fonction $\sum \Delta G^2$ difficiles à interpréter, nous avons entrepris une étude sur le comportement de cette fonction. Tout d'abord, nous avons commencé par visualiser la $\sum \Delta G^2$ des réactions pour un couple Chl – Phg à l'équilibre à 8.8 kbar 406 °C dans un diagramme P-T. Cette fonction est représentée sur la figure 26(1) en 2D à l'aide de courbes de niveau et, sur la figure 26(3), en 3 dimensions. On observe différentes pentes autour d'un seul minimum P-T représentant l'état d'équilibre thermodynamique. La figure 26(2) montre la correspondance entre la $\sum \Delta G^2$ et les diagrammes de type « multi-

équilibres ». Le $\sum \Delta G^2$ minimum se situe bien dans la zone P-T où toutes les courbes d'équilibre s'intersectent. *Ces figures indiquent que pour un couple Chl – Phg donné, on peut définir une seule condition P-T d'équilibre thermodynamique correspondant à un seul minimum de la fonction.*

Dans un deuxième temps, à partir de la même composition de Chl et des mêmes conditions P-T (8.8 kbar, 406 °C), nous avons effectué une minimisation d'énergie de la fonction $\sum \Delta G^2$ en faisant varier les paramètres « composition de Phg ». Nous avons alors obtenu un nouvel équilibre thermodynamique pour une Phg de composition assez différente de la première. Les figures 27(1a) et 27(1b) montrent les diagrammes de multi-équilibres ainsi que les compositions en fraction de pôles purs correspondant à ces deux Phg. D'une composition à l'autre, les proportions XCel et XPhl varient de 8% et 5 %. Les deux couples Chl-Phg donnent toutefois les mêmes résultats P-T avec des $\sum \Delta G^2$ de réaction minimums identiques. Comment pouvons-nous obtenir deux $\sum \Delta G^2$ minimums différents pour deux compositions de Phg distinctes alors que tous les autres paramètres sont fixés ? Pour répondre à cette question, nous avons tracé des diagrammes binaires où chaque axe représente une variation de pôles purs de phengite à P, T et composition de Chl fixées. Les courbes de niveau de la fonction $\sum \Delta G^2$ dans ces diagrammes donnent à chaque fois un seul minimum pour une seule composition de Phg. Il existe pourtant un axe dans l'espace chimique des Phg qui contient les deux minimums de $\sum \Delta G^2$ des deux Phg représentées sur les figures 27(1a) et 27(1b). Nous avons alors calculé la position de cet axe dans l'espace chimique des Phg. La figure 27(1) représente le $\sum \Delta G^2$ de réaction dans un diagramme XCel vs « axe particulier ». La figure 27(2) est une représentation 3D de cette fonction dans le même référentiel. On s'aperçoit alors que la topographie du $\sum \Delta G^2$ dessine une vallée abrupte à fond plat dans ce référentiel. Elle ressemble à la « banana function », célèbre pour les problèmes de minimisation. En effet, avec ce genre de fonctions, les algorithmes de minimisation convergent vers un résultat qui dépend des conditions de départ et du niveau d'exigence des critères de convergence. Notre algorithme choisit la pente la plus raide possible à partir d'un point de départ, c'est-à-dire, une composition de Phg de notre choix, pour atteindre le fond de la vallée. Deux compositions de Phg initiales différentes ont conduit aux compositions optimales de la Phg1 et de la Phg2. *Ces figures impliquent qu'une multitude de compositions de Phg peuvent être en équilibre avec une composition de Chl donnée à P et T fixées.* En plus des conditions P-T, la composition chimique globale du système contrôle la

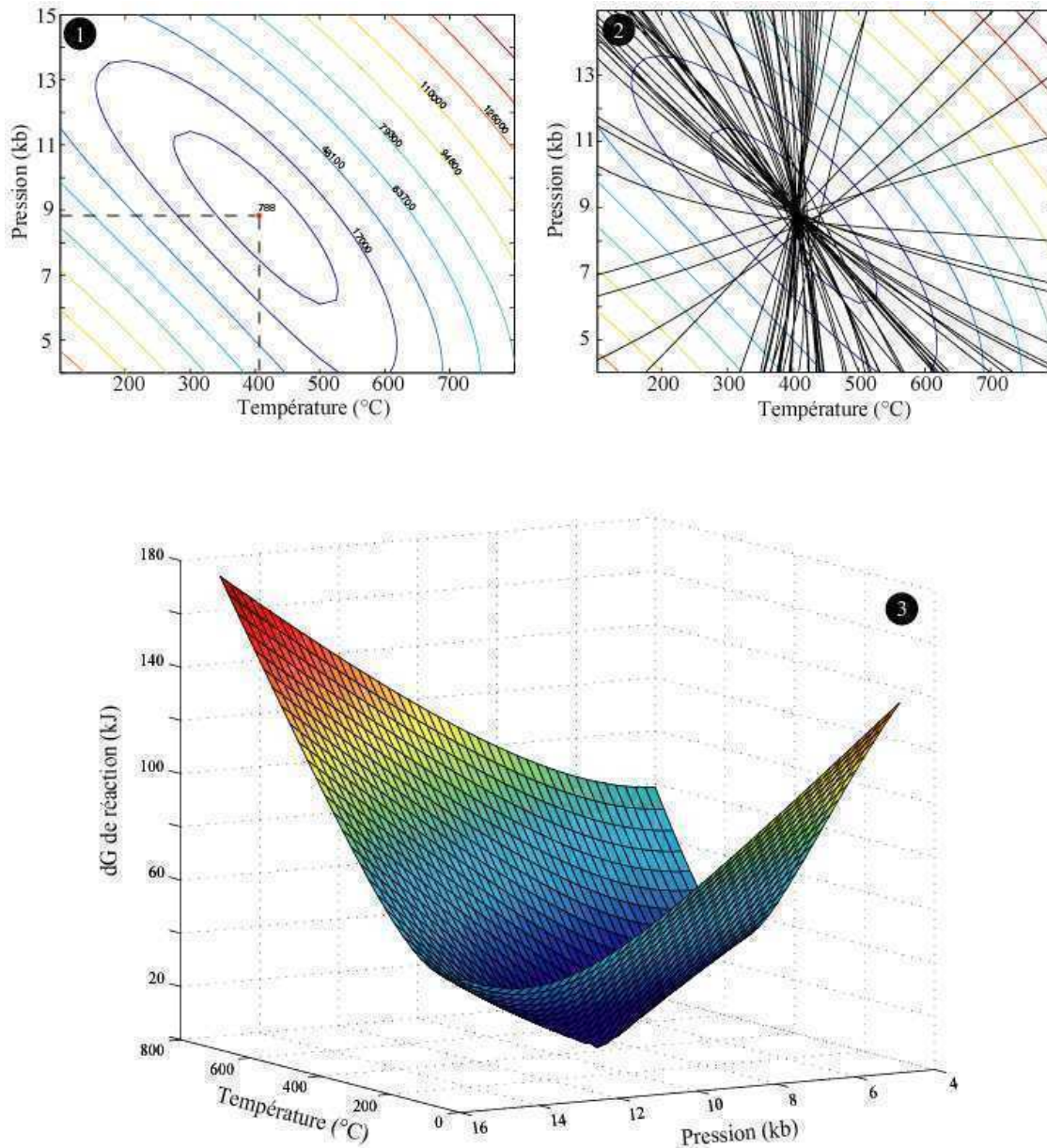


Figure 26: (1) représentation des courbes de niveau de la fonction $\Sigma\Delta G^2$ dans un diagramme P-T. Le $\Sigma\Delta G^2$ de réaction est calculé pour un couple Chl - Phg en équilibre à 8.8 kbar 406 °C (matérialisé par un astérisque rouge). Cette fonction montre un seul minimum. (2) Projection sur le graphique précédent des réactions d'équilibre Chl - Phg se croisant toutes à proximité du minimum de la fonction. (3) représentation 3D de la fonction ΔG .

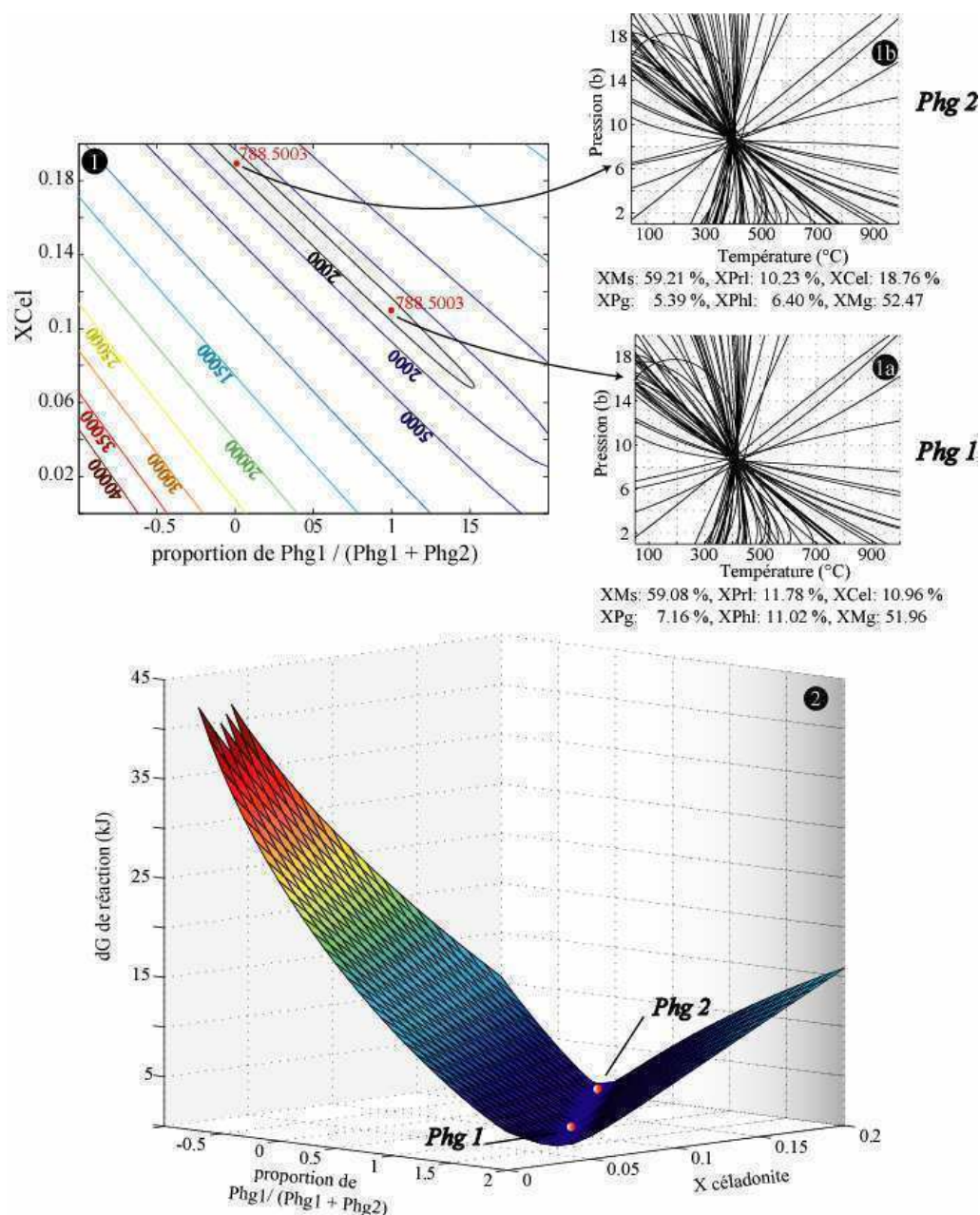


Figure 27: (1) représentation de la fonction $\Sigma\Delta G^2$ pour des couples Chl - Phg à P et T fixées à 8.8 kbar et 406 °C. La composition de la Chl est également fixée, seule varie la composition des Phg entre deux pôles de compositions particulières (points rouges). En ordonnée est représentée la proportion de X_{Cel}. L'axe des abscisses est un vecteur particulier dans l'espace chimique à 5 dimensions des Phg (X_M_s, XPr_l, X_{Cel}, XPg, XPhl) choisit pour visualiser en 2D le minimum de la fonction ΔG . On s'aperçoit que cette fonction à un fond plat ("banana function") et que par conséquent, à P, T et composition de Chl fixées, plusieurs compositions de Phg peuvent être à l'équilibre thermodynamique avec une Chl donnée ((1a) et (1b)). (2) Représentation 3D de cette fonction.

composition des phases. Ainsi, pour des conditions P-T similaires dans deux systèmes chimiques différents, une phase minérale n'aura pas la même composition. Ceci est donc en accord avec la forme de la fonction ΔG qui montre un minimum pour différentes compositions.

6. Conclusion

Nous montrons dans cette partie que les microsondes électroniques de dernière génération sont des appareils de mesure adaptés pour l'étude par imagerie des roches métamorphiques. Nous avons défini des conditions analytiques permettant de mesurer de manière non destructive, rapide et suffisamment précise des phases comme les phyllosilicates réputées fragiles sous le faisceau d'analyse et montrant des variations chimiques fines.

Différentes méthodes de quantification des analyses ont été mises au point. L'une d'entre elle permet de quantifier des images RX acquises dans les conditions analytiques particulières choisies pour l'imagerie, où les modèles de correction des effets de matrice sont moins bien adaptés. Les données quantifiées sont ensuite manipulées afin que chaque pixel de l'image soit attribué à une phase, éliminés s'ils correspondent à des analyses de mélange entre plusieurs phases. Les analyses de poids d'oxyde issues de la quantification sont ensuite normalisées en formules structurales afin d'être utilisées pour des calculs thermodynamiques.

Une fonction calculant la somme des ΔG_2 des réactions a été programmée et adaptée pour être appliquée aux images RX. Un grand nombre de scripts ont été réalisés pour fonctionner autour de cette fonction. Nous pouvons dès lors utiliser la technique des multi-équilibres sur nos images. Nous avons également calculé les incertitudes sur les estimations P-T pour les équilibres Chl - Phg, développé divers programmes d'optimisation sur cette fonction $\sum \Delta G_2$ qui ont permis notamment d'étudier sa géométrie dans un espace multidimensionnel (P, T, composition des phases). Par la suite, une certaine connaissance de la fonction $\sum \Delta G_2$ nous a permis notamment d'adapter nos fonctions d'optimisation en programmant un système de bornage sur les paramètres optimisés afin d'empêcher leur dérive vers des solutions aberrantes.

PARTIE II

Application des images RX sur des objets naturels ayant subi
différents types de métamorphisme : schiste vert, schiste bleu
et éclogitique

Dans cette deuxième partie, nous présentons deux études réalisées sur deux métapélites issues de différentes zones de convergence. Nous commençons par la présentation de l'article De Andrade *et al.* (Partie II, §1.1) décrivant tout d'abord la technique de traitement des images RX de manière synthétique puis deux applications sur les deux métapélites en question provenant respectivement de la ceinture schiste bleu de Sambagawa et de la zone métamorphique du Spitzberg. Ces échantillons sont de bons objets pour démontrer l'intérêt de ces cartes de composition car ils montrent des hétérogénéités chimiques spatiales corrélées aux structures minéralogiques. La compréhension d'un tel système chimique implique une vision au moins en 2D. Ces applications conduisent à la création de premières cartes de températures de formation de Chl à l'aide du thermomètre empirique de Cathelineau (1988). Cette première approche quantitative donne des clés pour comprendre la manière dont se sont formées ces roches complexes.

Nous avons ensuite approfondi l'étude thermodynamique de ces échantillons en utilisant la méthode des multi-équilibres. Vidal *et al.* (2005) discutent de l'existence et de l'influence du Fe sous forme oxydée sur les résultats P-T, en particulier dans les Chl. Ils suggèrent que les modèles de solution solide des Chl permettent d'estimer le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Pour vérifier cette hypothèse, on a mesuré l'état d'oxydation de nos phases in situ sur la métapélite de Sambagawa. Techniquement, la méthode de mesure la plus intéressante reste l'acquisition par rayonnement synchrotron de spectres XANES. Toujours dans l'optique d'observer les objets en 2 dimensions, nous avons développé une méthodologie décrite dans l'article Muñoz *et al.* (Partie II, §2.1) permettant d'acquérir des images du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Ces images mesurées sont ensuite comparées aux images calculées dans l'article Vidal *et al.* (Partie II, §3.1). Les prédictions sont en accord avec les mesures ce qui tend à valider les données thermodynamiques des Chl. Nous proposons alors une carte de T de formation des Chl calculée par la méthode des multi-équilibres prenant en compte une quantité de Fe^{3+} . Cette méthode a également permis de définir d'une part des domaines d'équilibre entre les Chl, les Phg et les grenats, et d'autre part, d'estimer à quelles P et T ces domaines se sont formés. Cependant, un problème apparaît pour les Phg que l'on juge tardives sur des critères structuraux. Elles s'équilibrent bien à basse T avec les Chl de basse T mais à relativement haute P. Nous montrons que ces P excessives obtenues peuvent s'expliquer par un mélange mécanique entre des Phg et des argiles.

Nous finissons cette partie par l'étude structurale et minéralogique de la formation métamorphique d'Hecla Hoek, zone « relique » de haute pression basse température de la

chaîne calédonienne (450 Ma), située au Spitzberg dans l'archipel de Svalbard. Cette étude a commencé par une campagne de terrain de 15 jours organisée par des chercheurs du laboratoire de tectonique de Paris VI et financée par l'IPEF. La formation d'Hecla Hoek est subdivisée en deux unités métamorphiques. L'histoire P-T de l'unité inférieure étant déjà bien contrainte (Agard *et al.*, 2005), je me suis intéressé plus particulièrement à une métapélite provenant de l'unité supérieure éclogitique. Il s'agit du même échantillon que celui décrit dans l'article De Andrade *et al* (Partie II, §2.1). A partir des paragénèses à Chl-Cld-Phg, nous avons retracé l'histoire P-T de cette unité. Les corrélations entre structures et chimie des phases ont permis également de préciser à quelles P et T l'exhumation s'est accélérée.

1. Premières imageries de la température de formation de minéraux : apport à la compréhension du métamorphisme

Nous présentons maintenant l'article « Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections : an optimized method and examples ». Il offre une bonne transition entre les deux premières parties puisqu'il présente tout d'abord la méthode de traitement des images RX de manière synthétique, puis, des premières applications à partir de ces images sur des échantillons naturels provenant des zones de convergence de Sambagawa et du Spitzberg. La présentation géologique de ces exemples est réduite à son minimum dans l'article. De même que les applications restent assez simples par rapport à ce qui est développé par la suite (Partie II, §3 et 4). On dresse ici des premières cartes de températures de formation de chlorites en utilisant le thermomètre empirique de Cathelineau (1988). Elles mettent en évidence une croissance complexe et discontinue de queues de cristallisation millimétriques. Les variations chimiques observées et quantifiées au sein des phases sont contrôlées par les structures de déformation. Ces applications permettent surtout de mieux appréhender ce que sont les équilibres thermodynamiques métastables locaux au sein d'une roche. De plus, elles posent des bases de travail et introduisent les paragraphes suivant où les études thermodynamiques amorcées ici sont poussées plus en avant.

1.1. Article 1: Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples.

Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples

V. DE ANDRADE,¹ O. VIDAL,¹ E. LEWIN,¹ P. O'BRIEN² AND P. AGARD³

¹CNRS, LGCA, Université Joseph Fourier, 1381 rue de la piscine, 38041 Grenoble, France

(vincent.de-andrade@obs.ujf-grenoble.fr)

²Institut für Geowissenschaften, Universität Potsdam, Karl-Liebknecht-Str. 24/25, D-14476 Golm, Germany

³Laboratoire de tectonique, Université de Paris VI, 4 pl. Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

ABSTRACT Quantification of discrete pressure–temperature domains in deformed chlorite + white mica-bearing metapelites was undertaken on mineral compositions derived by two-dimensional microprobe compositional mapping of selected areas of rock thin sections. In order to achieve compositional information at sufficient analytical precision, spatial resolution and sample coverage within a typical analysis time of 1 day, an optimization of measurement methods was necessary. The method presented here allows collection of raw counts for eight different element concentrations at an analytical precision of ~1–2 wt%. X-ray intensity multiplane maps (one map per measured chemical element) are translated into concentration multiplane maps, utilizing selected conventionally measured spot analyses combined with the Castaing approximation for each mineral. As this step requires identification of the different minerals present in the mapped area, a statistical clustering technique to identify different groups of composition was developed, guided by simple petrographic inspection of the thin section, to delineate the important minerals in the mapped area. Finally, the compositions of each pixel are translated into a mineral structural formula thus yielding a new kind of image with a high content of petrological information. The reliability of the mineral composition images was emphasized by carrying out precision tests on the analytical data. The possible use of chemical maps to infer the *P–T*-deformation history of metamorphic rocks is illustrated with two samples from the Spitzbergen and the Sambagawa blueschist facies belts. In both samples, a strong correlation between structures and chemistry is observed. Qualitative estimates of *P–T* conditions from the Si-content of mica and chlorite are in good agreement with their location in microstructures that formed at different times. Therefore, the combination of chemical maps with microstructural observations is a very powerful approach to understand both the evolution of complex metamorphic rocks and the control by deformation of mineral reactivity.

Key words: chlorite; compositional map; electron microprobe; mica; Sambagawa; Spitzbergen; X-ray mapping.

INTRODUCTION

The electron probe microanalyser (EPMA) is routinely used for high-precision quantitative point analysis of mineral chemistry. In chemically heterogeneous materials, such as non-equilibrated rock samples, a high number of such analyses are required in order to visualize the relationship between phase compositions and petrological microstructures: a relationship critical to deciphering a sample's history. Alternatively, maps of emitted X-ray photon intensity can also be generated using EPMA whereby the region of interest of the studied thin section is moved under the electron beam, and the respective X-ray emissions collected and analysed. As the intensity of the X-ray emission is proportional to the corresponding element concentration, qualitative maps of composition can be produced. Such maps can then be used to visualize fine-scale inter- and intragranular chemical heterogeneities, such as mineral zoning, the

presence of inclusions or mineral mixtures (Clarke *et al.*, 2001; Marmo *et al.*, 2002).

The transformation of qualitative images into quantitative compositional maps of element concentration, as needed for mineral formula and thermodynamic calculations, requires correction of the raw counts for X-ray absorption, electron scattering and fluorescence. The latest EPMA versions have the implemented software capable of handling the matrix correction for each pixel of the X-ray maps. Nevertheless, additional numerical treatments are usually required to use the chemical maps for quantitative petrological purposes (specific plots of mineral compositions into conventional discriminant diagrams, for instance). Clarke *et al.* (2001) developed a series of Matlab® scripts to be run on a Sun workstation, which allow translation of microprobe-produced maps (Visilog files), collected using a Cameca SX50 EPMA, into a format that personal computers can manage. Additionally, and more interesting for the petrologist,

Clarke *et al.* (2001) applied a correction following Bence & Albee (1968) to yield chemical compositions suitable for quantitative mineral formula determination. They successfully applied their approach to two different rock samples and showed that the maps of calculated cation proportions are a powerful tool for the graphical representation of complex rocks. The advantage of the Bence & Albee (1968) algorithm, a summation of interactions between the constituent oxides via empirical constants, is that calculations are easy to program and require little computing time and memory. However, as soon as the analysed phases deviate from those used to standardize the empirical parameters, there can be significant differences in deduced concentrations so that the calculated chemical compositions are possibly fraught with uncertainty.

In the present study, we describe an alternative method that uses point analyses of different phases within the same mapped area as standards for quantifying X-ray intensity maps and transforming them into chemical composition maps. This minimization of the difference between the standard and the unknown is the essential advantage over use of the Bence & Albee (1968) empirical factors as applied by Clarke *et al.* (2001). Particular emphasis is put on the analytical precision and accuracy of such analyses, both of which are of critical importance for thermodynamic calculations.

To illustrate the potential use of the resulting maps of compositions, two applications are discussed. These applications highlight the high variability of phyllosilicate compositions in blueschist to greenschist facies metapelites. A detailed comparison of the spatial variations of composition with microstructure brings a new dimension to our ability to determine the P – T –deformation evolution of rocks at the thin-section scale.

SAMPLE DESCRIPTION

One blueschist and one eclogitic to greenschist facies metapelitic samples were studied. Primarily, these were chosen because we were interested in the possible use of thermodynamic calculations based on chlorite (Chl) and phengite (Phg) following the procedure of Vidal & Parra (2000). These applications are discussed in a companion paper (Vidal *et al.*, 2006), but preliminary results are presented in this study, which are based on more empirical approaches. The first sample was collected in the upper unit of Motalafjella terrane (Oscar II land, south of St John's fjord, on the Spitzbergen island of the Svalbard archipelago). This unit has undergone an eclogite facies metamorphism during the Caledonian orogeny (Agard *et al.*, 2005). This thin section was chosen because preliminary microprobe point analyses of chlorite and phengite show high variations that seemed to correlate to the microstructures. In particular, chlorite in the vicinity of a late shear band cutting through the schistosity and

reworking the mica in the matrix was poorer in Al than chlorite occurring in a crystallization tail parallel to the schistosity (see Fig. 1a). Mica were also observed to present sharp compositional variations at the 50- μ m scale. Another advantage of the Spitzbergen sample is that recent data on the metamorphic P – T evolution of the Motalafjella lower unit are available (Agard *et al.*, 2005), and provide a general framework for the results discussed later. The sample is composed mainly of chlorite, phengite, paragonite, chloritoid, quartz, oxides (rutile) and entirely retrograded porphyroblasts upon which chlorite crystallization tails grew. A well-developed foliation defined by chlorite and phengite is reworked by a younger schistosity and cut by shear bands (Fig. 1a).

The second sample was collected at the base of the upper garnet unit in part of the Sambagawa metamorphic belt (Shikoku Island, Japan), and was chosen primarily because long chlorite crystallization tails are observed rimmed by phengite (Fig. 1b), again an appropriate assemblage for the quantification of the P – T evolution (Vidal & Parra, 2000; Parra *et al.*, 2002a). Moreover, numerous studies in the Sambagawa metamorphic belt have investigated the P – T (see, e.g. Higashino, 1975, 1990a,b; Enami, 1983; Enami *et al.*, 1994; Inui & Toriumi, 2002, 2004), thus providing a solid database against which our results can be compared. The selected sample is composed of chlorite, phengite, quartz, albite, garnet and iron-oxides. It has undergone an intense pure shear, creating a foliation defined by chlorite and phengite which is cut by shearbands. As in the Spitzbergen sample, a later schistosity appears parallel to this older foliation. Garnet underwent dissolution in planes perpendicular to σ_1 , producing tabular or elongate rectangular crystals, and exhibits chlorite pressure shadows.

DATA ACQUISITION AND PROCESSING

Quantitative compositional mapping involves two main stages: data acquisition and data processing. These two aspects will be treated separately.

Data acquisition and analytical conditions

Initially, polished rock thin sections were investigated petrographically and areas of interest delineated such that they fit a rectangular grid of 3.5 mm², for a 5- μ m grid-point spacing. All analyses were collected using Cameca SX-100 electron microprobes at either the Magmas et Volcans laboratory in Clermont-Ferrand or the Camparis laboratory in the Paris VI university. Operating conditions in both cases were 15 kV accelerating voltage, 100 nA beam current, 5 μ m beam size and with data acquisition in wavelength-dispersive spectrometry (WDS) mode. As four WD spectrometers were available and eight major elements (Si, Al, Na and Mg on two TAP crystals, Fe and Mn on LiF and K and Ca on PET) were to be analysed, it was neces-

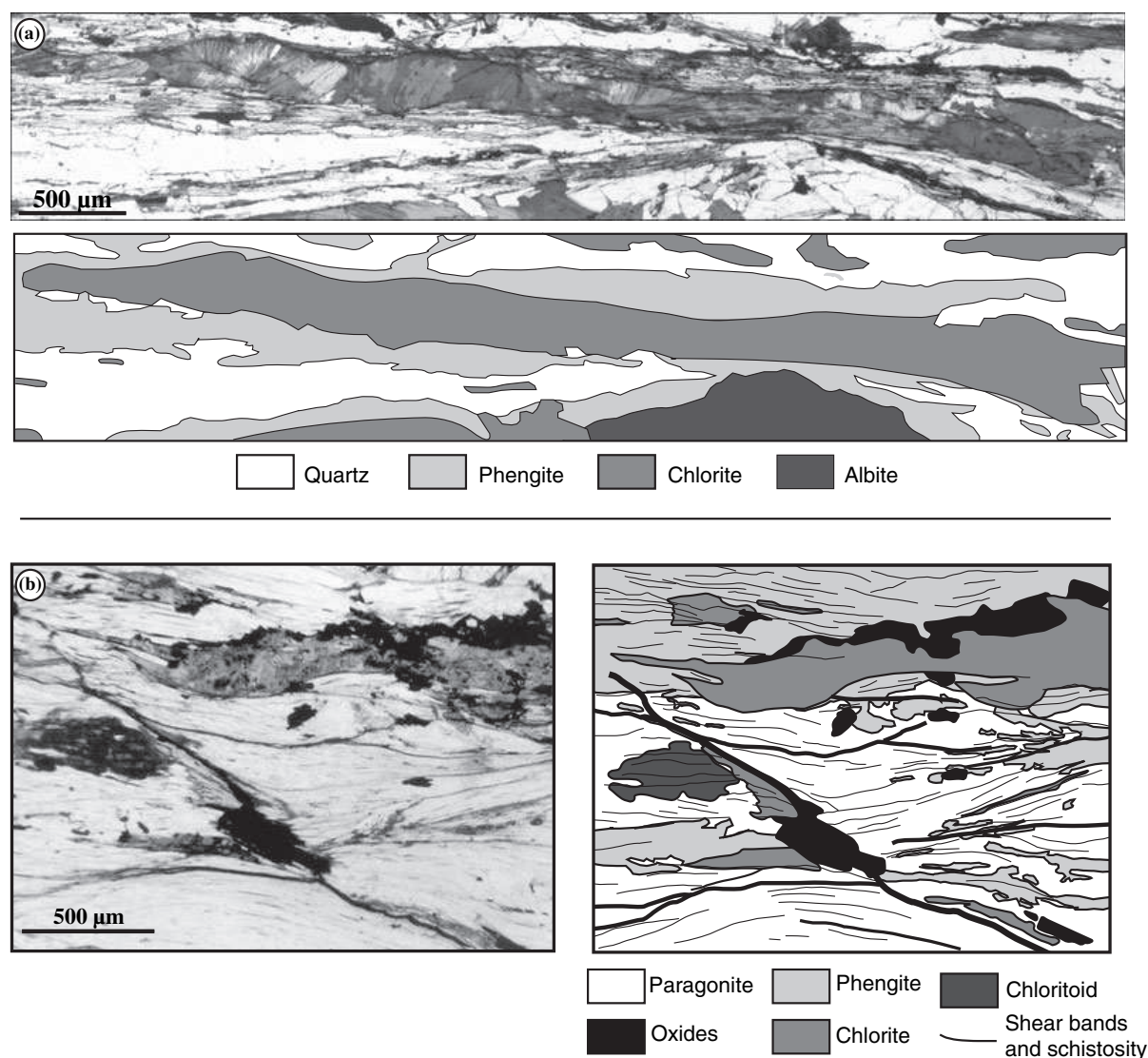


Fig. 1. Photomicrographs of the studied samples. The eclogitic facies sample from Spitzbergen: (a) shows chlorite within a crystallization tail (field A) and a late shear band (B), paragonite, phengite, quartz and chloritoid. The blueschist facies sample from Sambagawa (b) shows a crystallization tail filled by chlorite and rimmed by phengite and quartz. Albite and garnet (not visible on the image) also occur in the sample.

sary to acquire the raw data in two passes. The X-ray maps for the Sambagawa (149×933 pixels) and for the Spitzbergen (500×280 pixels) samples were collected using a step size of $5 \mu\text{m}$ and counting time of 300 ms per grid point giving a total measurement time of around 23 h per sample. For each major mineral identified, a series of pixels was also measured in point mode with the maximum accuracy and precision. These pixels were used as the standard for analyses. In theory, one standard analysis per mineral is sufficient, but additional point analyses permit a check of the accuracy of the calculated compositional map. The point analyses were conducted at conditions of 15 kV

and 10 nA for a counting time of 20 s on peak and 10 s on background, with standards of albite for Na, diopside for Ca, Mg and Si, orthoclase for Al and K, pyrophanite for Mn, and hematite for Fe. Processing was undertaken online with the PAP routine (Pouchou & Pichoir, 1985).

The quantification of an X-ray map generates difficulties that do not appear during quantification of classical point analyses. When using a microprobe in the point analysis mode, a single analysis can last several minutes for a typical precision of $\sim 1\%$. An X-ray map generally consists of thousands of analysis points, typically at least $256 \times 256 = 65\,536$ for a

rather small image. In order to collect the analyses within a reasonable timescale, it is necessary to have very short acquisition times, typically much less than 1 s per point (note that 1 day = 86 400 s). However, the shorter the acquisition duration, the weaker the recorded signal intensity (number of photons counted per time unit), and the higher the uncertainties stemming from the counting statistics. In order to investigate possible problems with counting statistics, we repeatedly measured selected individual points. The precision of measurement can be estimated with a Poisson law ($\sigma = \sqrt{n}$, where σ is the sample estimate of the true population standard deviation and n = number of recorded counts). In a plot (Fig. 2) of repeated counts (for the same pixel) against probability, the data fit very close to the theoretical line corresponding to a Poisson law relationship. Thus for the acquisition time of 300 ms, Poisson law behaviour of counts has been assumed. Figure 2 allows estimation of the sole parameter for this law, classically referred to as λ , and a 95% confidence interval about it. From this statistical analysis it appears that X-ray maps with a good precision can only be obtained for high values of n (e.g. $n = 40\,000$ for an 1% precision). The value of n depends on the duration of measurement per pixel and the intensity of the beam current. Therefore, the only way to increase the resolution and the precision within a reasonable total acquisition time is to increase the incident electron beam intensity: a value of 100 nA was found to be reasonable. Unfortunately, increasing the beam current has two drawbacks:

1 Light elements such as potassium or sodium might volatilize or diffuse when working with a high-intensity electronic beam. In order to check for this possible behaviour, a series of 40 measurements of a grid of 7×7 points were made in a mica grain, with a $5\text{-}\mu\text{m}$ step size and 50-ms count time with a 100-nA beam intensity. The evolution of the potassium and sodium counts with time at the level of a pixel and its close

neighbours is reported in Fig. 3. The results do not show any evidence of K or Na loss over time. Measurements are noisy because of the low counting rate, but there is no evidence of a significant variation with time. Therefore, we conclude that operating conditions used during data acquisition should not lead to reduced K and Na.

2 The high intensity of the incident electronic beam induces an increase of n , which might lead to saturation of the detectors. For a few microseconds, as the detector electronics registers a count, the detector is effectively disabled thus resulting in a measured count rate less than the true rate, and a correction for this so-called 'dead time' effect must be applied. For counting rates $< 30\,000\text{ photons s}^{-1}$, the following first-order equation was used:

$$nr = \frac{n}{1 - \tau \times n} \quad (1)$$

where n , nr and τ are the number of photon 'hits' recorded by microprobe detectors, the real photon emission and the detector dead time, respectively. For counting rates larger than $30\,000\text{ photons s}^{-1}$ with a dead time of $3\text{ }\mu\text{s}$, the approximation given by Eq. (1)

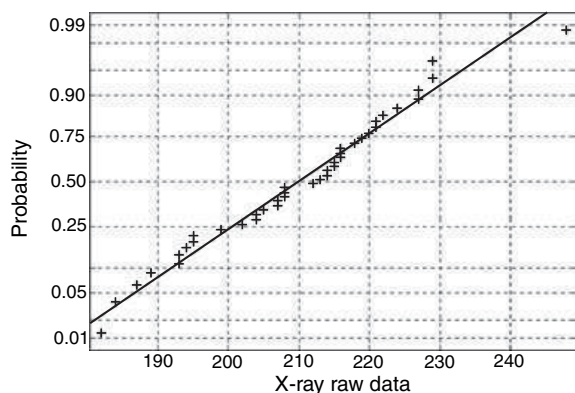


Fig. 2. Poisson probability plot of theoretical probability values as a function of measured raw values for a same pixel during time. Data are well fitted by a line (consistent with the Poisson counting statistic) that can be used to derive the law parameter.

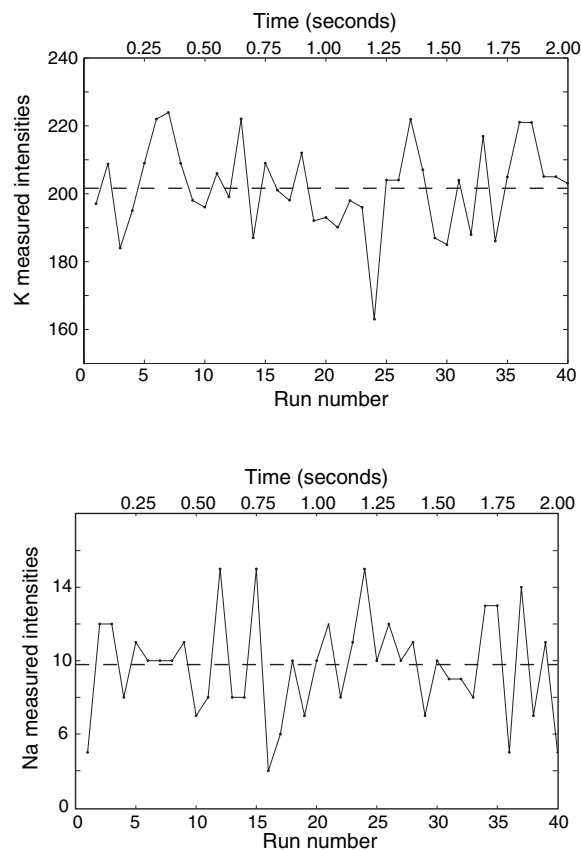


Fig. 3. Temporal evolution of potassium analyses on the same phengite pixel.

is no longer valid. In this case, a second-order equation (Reed, 1996) was used:

$$n = nre^{(-nr \cdot r)} \quad (2)$$

Processing the maps

The transformation of the X-ray intensities into quantitative maps of composition proceeds through several successive steps. Initially, the raw data are transposed into a series of eight matrices (one for each measured element) with the number of columns and rows in each matrix corresponding to the number of measured grid points in the x and y directions. Subsequent processing of these matrices is undertaken in Matlab® (Fig. 4). It consists of three steps:

1 The first processing stage delineates groups of pixels with particular characteristics by a statistical clustering method – essentially by defining combinations of distinct discrete ranges of counts in individual element maps or in combinations of maps. This leads to the determination of 'phase masks' (one per mineral), which are matrices with positions filled by the values 1 or 0, depending on whether a pixel is or is not assigned to a particular mineral.

2 The raw counts of all pixels belonging to the minerals identified in step 1 are converted into chemical compositions (oxide wt%). This is done using conventional point analyses (and the background measurements for

each element) for the individual minerals by using the Castaing approximation. The oxide concentrations maps are translated into maps of structural formulae. **3** The pixel compositions are screened for consistency with stoichiometric constraints. Point analyses not used for the conversion are then compared with the recalculated analyses for the same points in the mapped image in order to estimate the analytical precision. After these treatments and screening processes, mineral masks are defined to delimit data suitable for further petrologic and thermodynamic analysis.

These three processing steps are detailed below. The homemade Matlab® scripts used for the map processing will be detailed in a forthcoming technical paper, but they are available at present on demand to the authors.

Pixel clustering and automatic phase determination

Each pixel is characterized by eight raw X-ray intensities corresponding to the Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na and K elements. Pixels representing the same mineral have similar chemical compositions, and therefore similar raw X-ray intensities. They therefore gather into a few discrete clouds (one for each mineral present in the thin section) in the eight-dimensional chemical system defined by the eight X-ray intensities. The goal of the statistical procedures (referred to as 'cluster analysis program') is to attribute each individual pixel to one of the identified minerals (Fig. 4).

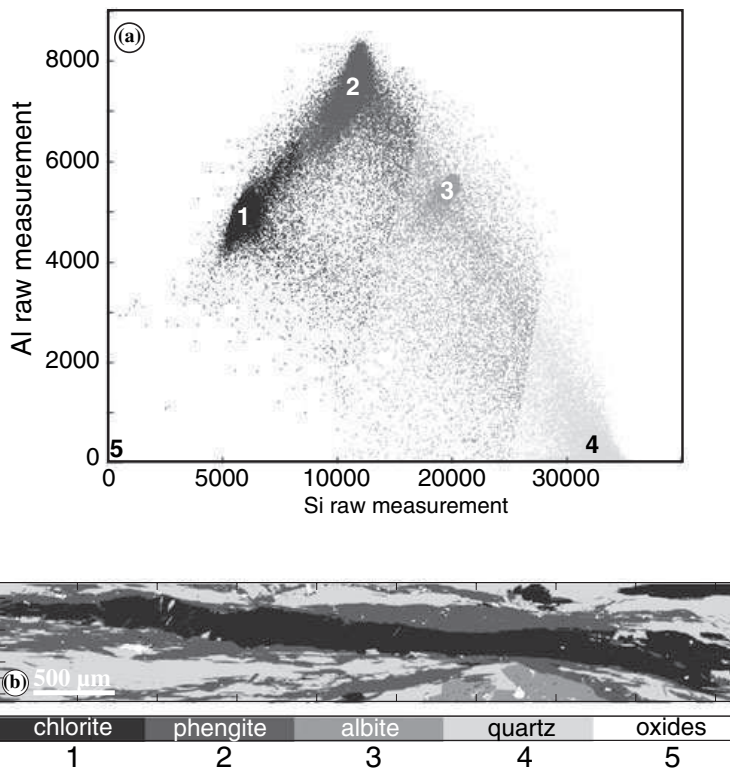


Fig. 4. (a) Projection of all raw pixel analyses of the Sambagawa sample on a Si v. Al plane. (b) Representation of the masks created with the statistical cluster analysis 'K-means' of Matlab®.

The degree of similarity in chemical compositions of two pixels directly translates in terms of geometrical distance between points in the 8-D compositional space. The identification of discrete regions (clusters) with limited ranges of counts in the compositional space and the attribution of pixels to these clusters is made on the basis of the minimum distance between the pixel and the gravity centre of each cluster. This can be performed using the classical cluster analysis method called 'K-means' in Matlab® ('nuées dynamiques' in French, e.g. Saporta 1990). It is an iterative procedure where pixels representative of each mineral present in the thin section are defined by manual selection from any raw X-ray maps. The compositions of these pixels define the starting cluster centroids. After this initial step, an iterative loop reassigns each pixel to the nearest cluster centroid and then recalculates all cluster centroids until convergence. Weighting can be given to different elements of much contrasted concentration. For example, a large absolute variation in a minor element such as 1 wt% Ca in white mica may be significant, whereas the same absolute variation in a major element such as 1 wt% Al may be within the uncertainty level of the measurement. However, satisfactory results were obtained in our samples without resorting to such refinements. The results are then translated into phase masks, which are matrixes with '0' or '1' according to each pixel being attributed or not to a particular phase (cluster).

Usual implementations of the 'K-means' cluster analysis function, such as the one provided with the Matlab® statistical toolbox provides all the tools necessary to verify the efficiency of the statistical procedure. However, the analysis is complemented by a careful petrological examination. The masks are superposed upon the optical microscope images of the thin sections studied, and the reliability of the cluster analysis is checked by comparing the mask-delimited phase areas with those recognizable by optical examination.

Background correction

About one-third of the time necessary to measure a data point corresponds to background measurement. In order to spare time, estimated rather than measured background levels were used in the mapping mode. The estimated background levels are averaged values obtained from 10 to 25 high-precision point analyses of each element in all minerals present in the sample. These point analyses were acquired with a beam intensity of 100 nA, equivalent to the intensity used for the map acquisition. Our approach assumes that the background is the same for all pixels of a given mineral, which is consistent with the low variations observed among the point analyses (2% maximum standard deviation). For each mineral, the averaged values were subtracted from the raw pixel intensities of the corresponding element using the phase masks obtained by the methods given above.

Transformation of the X-ray intensities into quantitative analyses and structural formulae

Castaing (1951) has shown that the ratio of the selected X-ray intensity of an element: (i) in a mineral to that of a standard is proportional to the ratio of their concentrations (C):

$$\frac{(\text{X-ray intensity})_{i,\text{mineral}}}{(\text{X-ray intensity})_{i,\text{standard}}} = \frac{C_{i,\text{mineral}}}{C_{i,\text{standard}}} \quad (3)$$

This first-order relation is verified if the sample has a chemical composition close to that of the standard, in which case no extra correction is required for matrix effects such as absorption, electron scattering and fluorescence. The 'standard analyses' used for the transformation of X-ray analyses into quantitative analyses are high precision point analyses of the different phases occurring in the mapped sample. The difference in acquisition time for the standard and the mapped points does not introduce additional uncertainties because, at the conditions used for the mapping, count rates are high and a linear relationship between counts and count time can be assumed. With the peak and background counts from the standard points it is thus possible to convert the element counts for the equivalent map pixels into concentrations and subsequently, using the mineral masks, to transform the data for each point into a chemical analysis. From here it is simple to transform analyses into structural formulae – again using the mineral masks. A comparison of chlorite and white mica analyses derived by the Cameca matrix correction software (PAP correction) and our method, along with relative and absolute precision, are given in Table 1. The comparison is made for different analytical conditions corresponding to the point analyses (10 nA) and mapping mode (100 nA).

Pixel filtering

During the mask creation, all pixels are assigned to a mineral (the 'nearest' cluster). This is also the case of pixels showing 'bad analyses' resulting from: (i) contamination or irregularities on the sample surface and compositional overlap for pixels close to grain boundaries, (ii) the presence of minor phases (e.g. oxides) for which standard analyses were not entered for the pixel clustering stage, and (iii) large deviations for counting because of poor counting efficiency (e.g. FeK α) or low concentrations (e.g. Fe, Mg, in phengite). The filtering of bad analyses requires testing the consistency between the cations per formula unit and crystal-chemical stoichiometric constraints. In the case of minerals showing solid solutions, several constraints can be written which require, however, a previous identification of all possible substitutions or compositional limits. For chlorite and white mica, the phases of interest in the studied samples, examples of end-members and substitutions are given in Vidal & Parra (2000), Vidal *et al.* (2001), Parra *et al.* (2002b) and Vidal

Table 1. Comparison for different analytical conditions of analyses obtained with the standard Cameca matrix correction software (PAP correction) and with the Castaing approximation used to quantify the maps.

	PAP correction (wt%) (1)	Castaing correction (wt%) (2)	Difference (1 – 2)	Absolute precision (wt%) (3)	Relative precision (%) (4)	Photon number (5)	PAP correction (wt%) (1)	Castaing correction (wt%) (2)	Difference (1 – 2)	Absolute precision (wt%) (3)	Relative precision (%) (4)	Photon number (5)
Chlorite 10 nA, 10 s												
			18/1						19/1			
SiO ₂	23.03	22.77	0.26	0.30	1.28	24 319	23.06	22.72	0.34	0.30	1.28	24 239
Al ₂ O ₃	23.11	23.11	0.00	0.29	1.26	25 270	23.18	23.14	0.04	0.29	1.26	25 304
FeO	34.78	34.86	–0.08	0.59	1.69	13 928	34.56	34.63	–0.07	0.59	1.70	13 836
MnO	0.08	0.02	0.06	0.02	22.65	78	0.08	0.02	0.06	0.02	21.08	90
MgO	6.85	6.88	–0.03	0.11	1.67	14 336	7.08	7.09	–0.01	0.12	1.65	14 771
CaO	0.06	0.00	0.06	0.01	14.07	202	0.03	0.00	0.03	0.00	14.99	178
Na ₂ O	0.00	0.02	–0.02	0.00	19.33	107	0.03	0.02	0.01	0.01	17.61	129
K ₂ O	0.00	0.01	–0.01	0.00	20.74	93	0.00	0.01	–0.01	0.00	20.63	94
Sum	87.91	87.67					88.02	87.64				
Chlorite 100 nA, 300 ms												
			68/1						69/1			
SiO ₂	23.57	23.61	–0.04	0.55	2.35	7221	23.77	23.78	–0.01	0.56	2.35	7272
Al ₂ O ₃	22.51	22.43	0.08	0.52	2.33	7365	22.92	22.88	0.04	0.53	2.31	7511
FeO	36.09	36.07	0.02	1.11	3.09	4198	34.77	34.61	0.16	1.10	3.15	4028
MnO	0.04	0.09	–0.05	0.02	43.64	21	0.08	0.11	–0.03	0.03	38.48	27
MgO	7.37	7.28	0.09	0.22	2.99	4468	7.16	7.14	0.02	0.22	3.02	4380
CaO	0.03	0.00	0.03	0.01	25.19	63	0.02	0.00	0.02	0.01	32.02	39
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	38.48	27	0.00	0.00	0.00	0.00	33.80	35
K ₂ O	0.00	0.01	–0.01	0.00	36.51	30	0.00	0.01	–0.01	0.00	39.22	26
Sum	89.63	89.50					88.72	88.52				
Phengite 10 nA, 10 s												
			38/1						39/1			
SiO ₂	49.10	49.21	–0.11	0.42	0.85	55 497	49.22	49.38	–0.16	0.42	0.85	55 688
Al ₂ O ₃	28.60	28.56	0.04	0.95	3.30	3663	29.08	29.17	–0.09	0.30	1.03	37 406
FeO	4.40	4.42	–0.02	0.66	15.10	176	3.87	3.85	0.02	0.20	5.12	1527
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00		5	0.01	0.00	0.01	0.00	29.49	46
MgO	2.67	2.66	0.01	0.20	7.64	686	2.51	2.51	0.00	0.06	2.49	6469
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00		12	0.05	0.00	0.05	0.01	15.71	162
Na ₂ O	0.88	0.90	–0.02	0.15	16.86	141	0.81	0.83	–0.02	0.04	5.55	1301
K ₂ O	9.06	9.09	–0.03	0.55	6.03	1098	9.08	9.10	–0.02	0.17	1.91	10 999
Sum	94.72	94.85					94.61	94.84				
Phengite 100 nA, 300 ms												
			86/1						89/1			
SiO ₂	49.06	49.19	–0.13	0.77	1.57	16 134	48.96	48.94	0.02	0.77	1.58	16 052
Al ₂ O ₃	28.84	28.80	0.04	0.55	1.90	11 088	28.35	28.21	0.14	0.54	1.92	10 865
FeO	4.00	4.03	–0.03	0.37	9.35	457	4.22	4.32	–0.10	0.38	9.04	490
MnO	0.02	0.01	0.01	0.01	50.00	16	0.10	0.02	0.08	0.04	39.99	25
MgO	2.55	2.57	–0.02	0.12	4.55	1930	2.82	2.83	–0.01	0.12	4.34	2123
CaO	0.03	0.00	0.03	0.01	29.81	45	0.00	0.00	0.00	0.00	32.87	37
Na ₂ O	0.91	0.90	0.01	0.09	9.78	418	0.89	0.86	0.03	0.09	10.02	399
K ₂ O	9.50	9.56	–0.06	0.32	3.42	3424	9.01	9.03	–0.02	0.32	3.52	3234
Sum	94.91	95.06					94.34	94.20				

The relative precision given in (4) equals $2/\sqrt{n}$, with n = number of collected photons (5).

et al. (2005). For each mineral, several general relationships between element proportions can be written but in order to minimize the computation time, only simple criteria were used in the present study. In the case of chlorite structural formulae calculated on a 14 anhydrous oxygen basis, an obvious relation that must be verified is that the sum of positive charges equals 28:

$$4n\text{Si} + 3n\text{Al} + 2n\text{R}^{2+} - 28 = 0 \quad (4)$$

where $n\text{Si}$, $n\text{Al}$ and $n\text{R}^{2+}$ are the number of silicon, aluminium and magnesium plus iron plus manganese cations in the chlorite cell, respectively. This relation must be satisfied for each chlorite pixel within the limit of analytical errors. The propagation of uncertainties on the element concentrations is taken into account using a 'residue' parameter, defined as:

$$\text{Res}_{\text{Chl}} = 4n\text{Si} + 3n\text{Al} + 2n\text{R}^{2+} - 28 \quad (5)$$

The uncertainties on all element concentrations can be modelled with a Gaussian law, which approximates the Poisson statistics at sufficiently high rates of counting. The uncertainty on Res_{Chl} ($\sigma\text{Res}_{\text{Chl}}$) propagated on the residue for chlorite is given by:

$$\sigma\text{Res}_{\text{Chl}} = 4(\sigma\text{Si} \cdot n\text{Si}) + 3(\sigma\text{Al} \cdot n\text{Al}) + 2(\sigma\text{R}^{2+} \cdot n\text{R}^{2+}) \quad (6)$$

where σSi , σAl and σR^{2+} are the analytical precision (1 sigma) on $n\text{Si}$, $n\text{Al}$ and $n\text{R}^{2+}$. The pixels to be eliminated have $\text{Res}_{\text{Chl}}/\sigma\text{Res}_{\text{Chl}} < 1.0$.

Figure 5(a, b and c) shows the histograms of Res_{Chl} , $\sigma\text{Res}_{\text{Chl}}$ and $\text{Res}_{\text{Chl}}/\sigma\text{Res}_{\text{Chl}}$, respectively, calculated using relations (4) and (5) from all the chlorite pixels. It

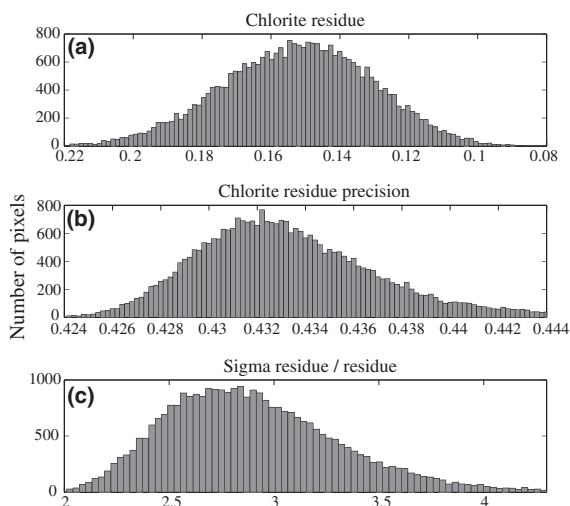


Fig. 5. (a) Histogram of the chlorite residue obtained for the Sambagawa sample. The shift from zero of the histogram centre is indicative of systematic analytical and/or calibration errors. (b) Histogram of the residue precision. (c) Histogram of the ratio between residue precision and residue values.

can be seen that the Res_{Chl} histogram is not centred on zero. This bias is indicative of systematic analytical errors that can be evaluated from the shift of the histogram average value mRes_{Chl} from zero. Acceptable residues must be within $\text{mRes}_{\text{Chl}} \pm 3\sigma_{\text{Res}_{\text{Chl}}}$.

The results of filtering of chlorite analyses are shown in Fig. 6. The white pixels are analyses that have been eliminated. It is very satisfactory to see that white pixels outline the outer border of the crystallization tail. These pixels correspond to chlorite analyses overlapping those of adjacent white mica at the outer side of the crystallization tail. Other white pixels correspond to iron oxides that were not taken into account during mask creation. A similar approach is used for all pixels, using different criteria [similar to Eq. (4)] for the different minerals.

RESULTS AND APPLICATIONS

There are several important potential uses of quantitative X-ray maps. The first one, illustrated by Clarke *et al.* (2001) on a New Caledonian eclogite, is the range of variation of mineral composition in a thin section.



Fig. 6. Image of chlorite analyses that were discarded (white pixels) or accepted (black pixels) on the basis of stoichiometric constraints. The discarded pixels correspond to contaminated analyses, e.g. by mica on the limit of the crystallization tail, or iron oxide.

Indeed, the compositional maps sample thousands of analyses that can be used as a solid basis for statistical treatments. This point will also be illustrated for the chlorite and phengite of our samples. Another application is the possibility to calculate bulk-rock compositions that are required for free-energy minimization calculations. It is possible with the maps to calculate different local-system compositions, and therefore to take into account the observed compositional heterogeneity of the sample at the thin-section scale, which is not possible with XRF bulk-rock analyses. Marmo *et al.* (2002) provided an interesting illustration of this potential application and studied the fractionation of bulk-rock composition caused by the growth of garnet porphyroblasts in eclogites of New Caledonia. Another, and probably the most interesting potential application, is the comparison of local thermobarometric conditions derived from minerals occurring in different portions of the sample with the microstructures. It is expected that this approach will allow constraints to be put on the P – T –deformation history of rock segments. Careful selection of samples with an overlap in structural elements allows even more detail to be obtained. The discussion below briefly addresses this point.

Chemical variability of chlorite and phengite in the studied samples and relations with the P – T –deformation evolution

In Figs 7 and 8, two examples are reported of concentration maps for the Sambagawa and Spitzbergen metapelite samples. The fact that maps are sharply defined and have non-grainy images leads to the inference that the precision of our maps is sufficient to observe fine chemical variations in and between phases despite a low acquisition time. The visually coherent spatial variation of SiO_2 and MgO suggests that the precisions on these elements are better than 1 and 0.5 wt%, respectively. During this study, a great deal of attention was paid to the problem of uncertainties. The magnitude of these uncertainties was estimated using an error-propagation analysis with a Monte Carlo simulation. For the two samples, 10 000 analyses were randomly generated from one phengite and one chlorite composition in the limit of the precision (standard deviation) calculated for each element with the Poisson law statistic. From analyses in oxide weight per cent values, structural formulae were calculated and expressed as a combination of end-mem-

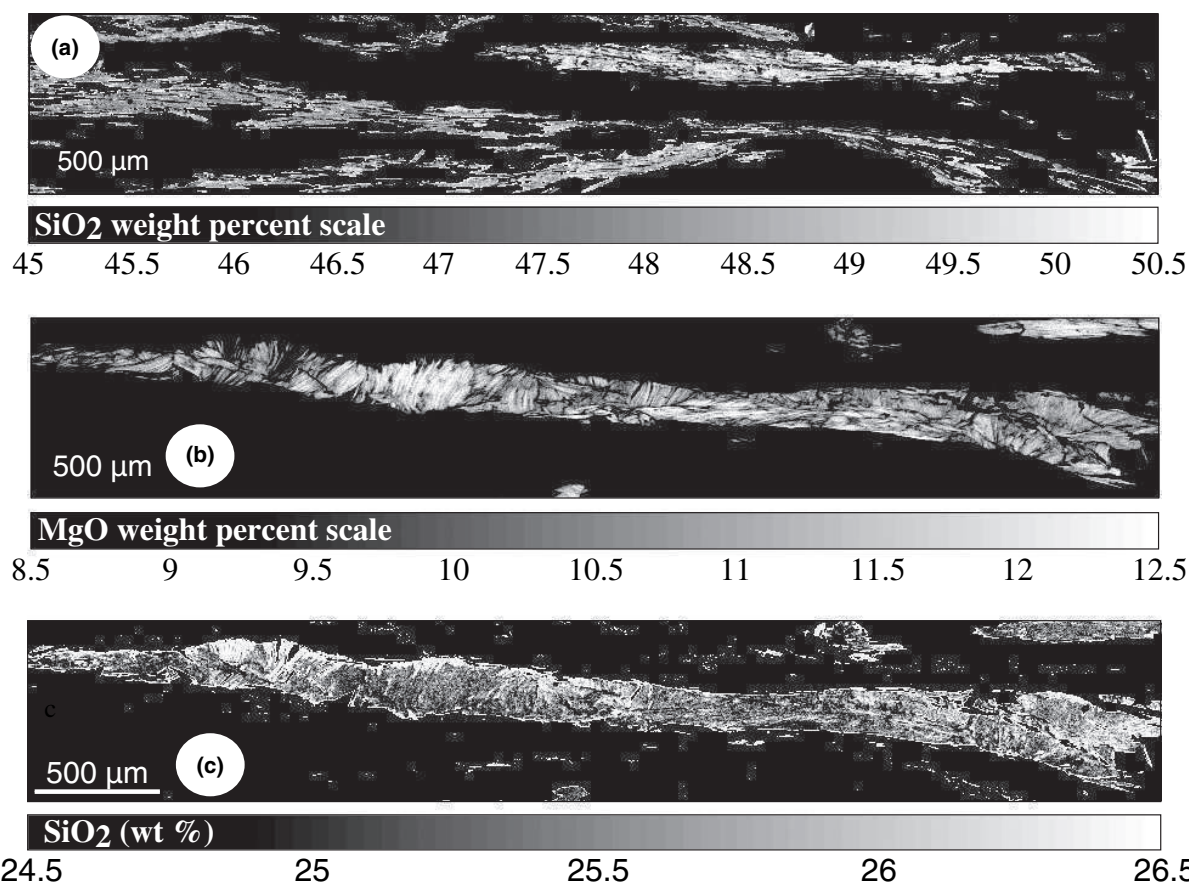


Fig. 7. Maps of mineral composition (in wt%) from the Sambagawa sample. (a): SiO₂ in phengite, (b) and (c): MgO and SiO₂ in chlorite.

bers. For phengite, end-members are (see Parra *et al.*, 2002b): muscovite [Ms: Si₃Al₃KO₁₀(OH)₂], pyrophyllite [Pr: Si₄Al₂O₁₀(OH)₂], celadonite [Cel: Si₄Al(Mg, Fe)KO₁₀(OH)₂], paragonite [Pg: Si₃Al₃NaO₁₀(OH)₂], biotite [Phl: Si₃Al(Mg, Fe)₃KO₁₀(OH)₂] and for chlorite (see Vidal *et al.*, 2001, 2005): (Fe-Mg) amesite [Am: Si₂Al₄(Mg, Fe)₄O₁₀(OH)₈], clinocllore [Clin: Si₃Al₂Mg₅O₁₀(OH)₈], daphnite [Daph: Si₃Al₂Fe₅O₁₀(OH)₈] and sudoite [Sud: Si₃Al₄(Mg, Fe)₂O₁₀(OH)₈]. The randomly generated analyses were treated in the same way. At each step, the standard deviation was calculated, giving the uncertainties of chlorite and phengite compositions whatever the analysis representation. Results are presented in Fig. 9 and Table 2, which lists the average concentrations of phases, as well as the uncertainties deduced from the Monte Carlo simulation. Although not negligible, the uncertainty of composition caused by the error propagation is lower than the overall variability of chlorite and phengite in the studied area of the thin section (depicted by the surface covered by all pixels). Moreover, as inferred from Figs 7 and 8, the precision of the analyses is much better than the calculated accuracy. Therefore, the observed composition variability for a

phase has a physical significance and it is not an artefact resulting from analytical errors. It can be interpreted in terms of *P-T*-deformation evolution. For example, the increase of Si (and vacancies) at constant pressure, which corresponds to a decrease of the Al-poor (Fe,Mg)-amesite, is favoured by decreasing temperature (Cathelineau & Nieva, 1985; Vidal *et al.*, 2001). The projection of chlorite analyses from the Sambagawa sample onto an Am-(Clin + Daph)-Sud end-member ternary highlights a chemical trend towards the sudoite end-member (Fig. 9). This trend is due to the di/trioctahedral [DT: (Mg, Fe²⁺)₃□₁Al₂] substitution, which increases with a decrease of temperature (Vidal *et al.*, 2001). Figure 7 shows the chlorite MgO map of the same sample. Correlation between structures and chemistry on this map is spectacular. It highlights that the tail is an aggregate of deformed grains that are chemically distinct. The chlorite chemistry underlines a main schistosity parallel to the stretching axis and also an older schistosity forming a high angle with the last. The elemental repartition implies that the pressure shadow growth has followed a complex process. For example, a Mg-rich nodule is preserved on the left part of the tail, close to a

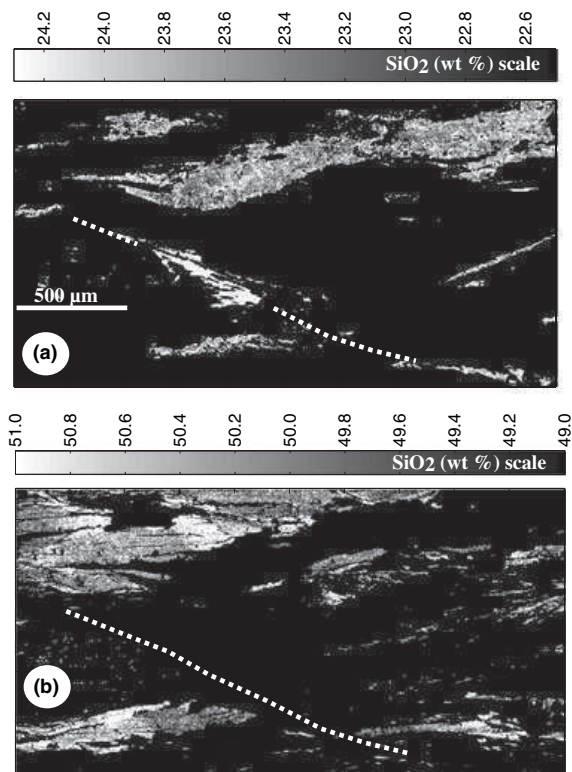


Fig. 8. Maps of SiO₂ content (in wt%) in chlorite (a) and phengite (b) from the Spitzbergen sample. The dashed line shows the location of the shear zone.

Mg-poor chlorite crystallized in late fractures. On the right side, a shear band crosses the tail inducing a change in the chlorite composition.

Table 2. Results of the Monte Carlo simulation of analytical uncertainties

	Oxide concentration (wt%)	Absolute uncertainty (2σ)	Relative uncertainty (%)
SiO ₂	49.52	0.94	1.9
Al ₂ O ₃	29.68	0.68	2.29
FeO	2.93	0.29	10.05
MnO	0		
MgO	1.89	0.18	9.38
CaO	0		
Na ₂ O	0.37	0.08	24.19
K ₂ O	9.62	0.55	5.71

	Proportion of end-members (%)		
Muscovite	56.61	2.46	4.3
Pyrophyllite	12.5	2.01	16
Celadonite	21.33	3.42	16
Paragonite	4.83	0.12	2.4
Biotite	4.72	1.18	25

The first column lists the composition used to generate the 1000 analyses used for the calculation of error propagation.

Similar observations can also be made for the Spitzbergen sample. Figure 7(a) shows the Si content map of chlorite in this sample. Structurally, three kinds of chlorite are observed. One forms the crystallization tail, another is crystallized in a shear band and the last is in the form of small grains aligned in foliation. Variations of Si in the crystallization tail chlorite are weak and outline few mineralogical structures. However, their chemistry contrasts with chlorite of the shear band showing a lower Si content. Therefore, the chlorite in the shear band formed at lower temperature (later) than the chlorite in the pressure shadow. This shear band is indicated not only by the chlorite but also by the phengite genesis. Figure 10 shows the phengite Si content of the Spitzbergen sample, normalized to 11 oxygen,

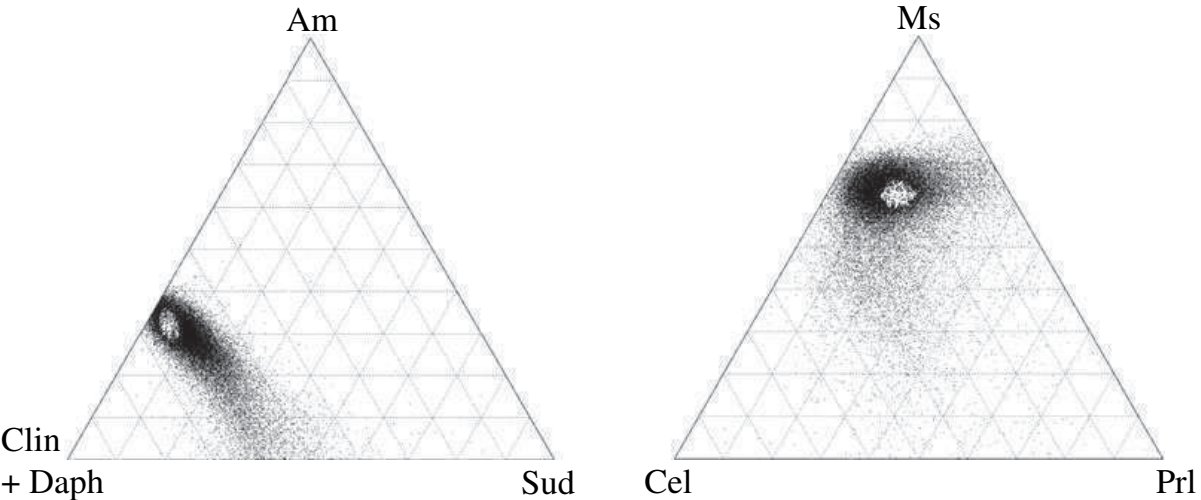


Fig. 9. Plot of the phyllosilicate compositions from the Sambagawa sample in Amesite-(clinocllore + daphnite)-sudoeite (a: chlorite) and celadonite-muscovite-pyrophyllite (b: phengite) end-member ternaries. Each black point represents the composition of one pixel. White points are 1000 chlorite and phengite analyses calculated by the Monte Carlo method. The analytical uncertainties calculated from the Monte Carlo simulation are given in Table 1.

and the map of the paragonite end-member fraction in phengite. This map, directly proportional to Na, is the less noisy of the end-members and elementary maps because of the high relative variations in Na. This is why it is chosen to delineate four phengite groups. All phengite analyses and the four groups are also shown in two end-members ternaries in Fig. 10. The first is expressed with Ms, Prl, Cel and the second with Ms, Prl and Pg. The large number of point number highlights chemical trends explained by three main substitutions. These are the Tschermak, the pyrophyllitic ($\text{KAl-Si}_{-1}\square_{-1}$, where \square = vacancies), and the K_{-1}Na substitutions. The ternaries indicate that the Si content cannot be explained only by the celadonite proportion and so,

by the TK substitution, because the pyrophyllitic substitution is not negligible. This procedure allows us to foresee the limit of thermometers and barometers taking into account the TK substitution only. The phengite solid-solution models explaining the variability of Si content in terms of TK substitution only (e.g. Massonne & Szpurka, 1997; Coggon & Holland, 2002; Keller *et al.*, 2005) cannot be used to reproduce the observed phengite compositions in medium- to low-*T* metapelites. The maps indicate that phengite of different Si contents, and therefore of different generations, are often in sharp contact, e.g. in zone A. However, more gradual variations of composition are also visible (e.g. in zone B). A striking observation is the large variation of Si content in

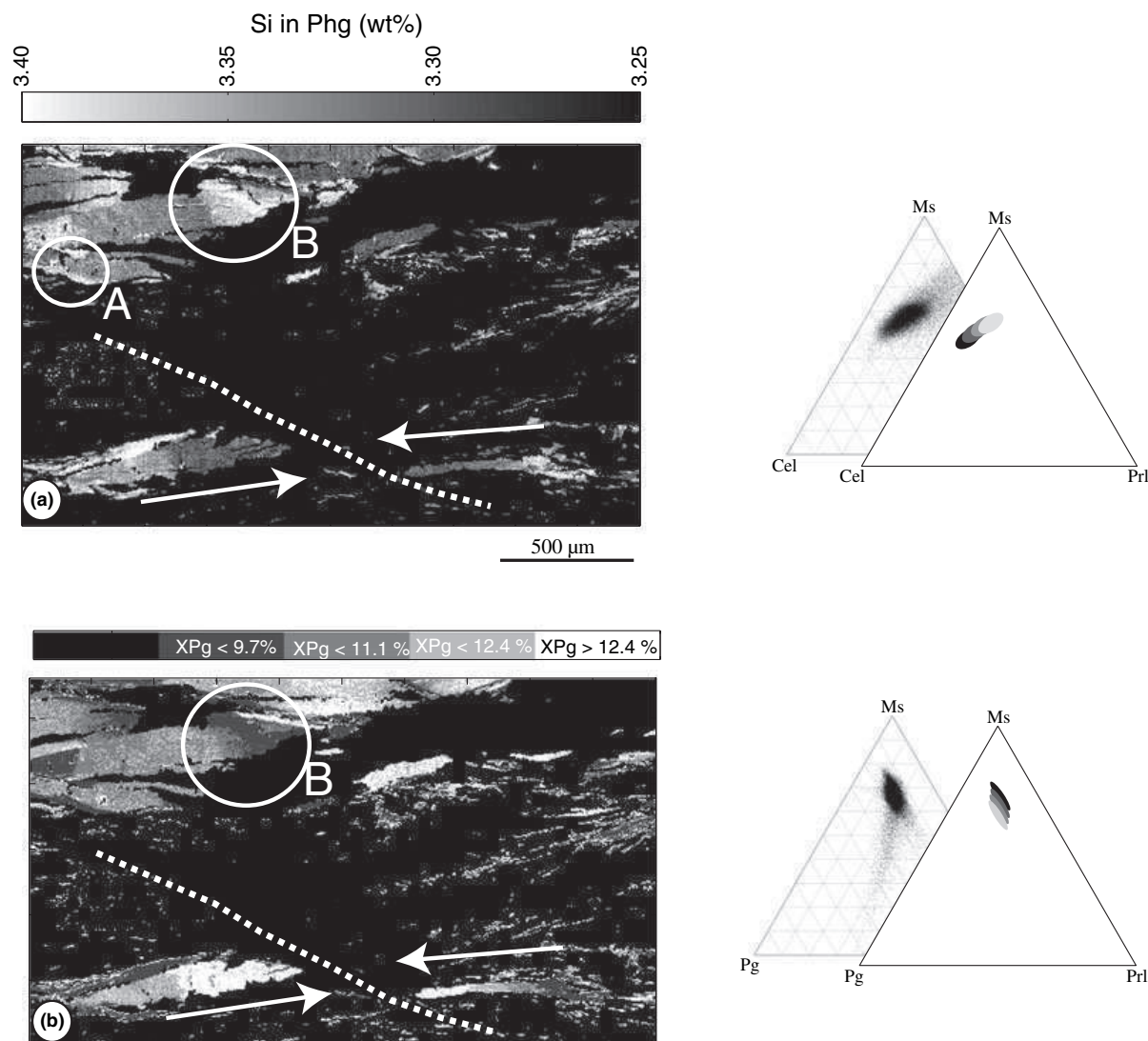


Fig. 10. Maps of Si content (a.p.f.u.) (a) and molar fraction of paragonite content (%) (b) in phengite of the Spitzbergen sample. The composition of the groups created from the paragonite contents are also plotted in celadonite or paragonite-muscovite-pyrophyllite ternaries. The arrows highlight compositional gradients in phengite close to the shear band (dashed line). Zone A: phengite showing contrasted Si content (different age of formation) are in contact. Zone B: gradual variation of phengite composition.

phengite occurring close to and on both side of the shear band. Here, the minerals are oriented parallel to the foliation and the gradients (indicated by the arrows) are perpendicular to the shear band. The same observation is made from the map of the paragonite end-member fraction in phengite. Therefore, the shear band played a significant role in the genesis of these phengite.

A quantitative estimate of the phengite formation pressures cannot be made with the Massonne empirical geobarometers (Massonne & Schreyer, 1987) based on the Si content because it has not been calibrated with the mineralogical assemblage observed in the studied samples, and because it assumes that Si is proportional to the TK substitution only. However, the Si content maps give qualitative information about the effective pressure during the phengite formation, high Si content corresponding to high (Fe, Mg)-celadonite + pyrophyllite end-member contents, and therefore to high-pressure conditions (Parra *et al.*, 2002a,b). Moreover, if it is considered that oldest and youngest phengites are respectively the highest and lowest Si content phengite, the Si-content maps can be interpreted as relative age maps.

To summarize, phengite and chlorite of the Spitzbergen and the Sambagawa samples show important composition heterogeneities. Different substitutions responsible for these heterogeneities are identified. It means that it is impossible to determine a single pressure or temperature of rock formation in these metapelites, because they show great compositional variation between domains that reflect the *P–T* history of the rock. However, one can take advantage of this compositional variation to constrain a *P–T*-deformation evolution. This is illustrated in more detail below.

Towards a *P–T*-deformation map

The variations of Si content assessed above for chlorite can be interpreted in term of temperature variation. A temperature can be calculated for each chlorite pixel using empirical thermometers based on Al^{IV} content (e.g. Cathelineau & Nieva, 1985; Cathelineau, 1988; Hillier & Velde, 1991). Although the precision of such empirical thermometers is difficult to assess, Vidal *et al.* (2001) showed that the variation of Al^{IV} and vacancies with temperature in chlorite is thermodynamically sound. In any case, a good way to check for the reliability of chlorite thermometry is to compare the spatial distribution of calculated temperatures to the sample microstructures. The Spitzbergen sample contains at least two chlorite generations, one of which developed within a late shear band. Therefore, different temperature conditions are expected for the different generations. The Sambagawa sample contains a 2-mm-long crystallization chlorite tail, which is truncated by numerous cracks oriented perpendicular to its long axis. This might indicate that the tail developed by a crack seal mechanism. Moreover, some grains have an older schistosity differently oriented compared with the

principal one. If this is true, lowest and highest temperatures should be obtained for chlorite filling the late cracks and chlorite showing the earlier schistosity, respectively. The temperatures were estimated using the empirical thermometer of Cathelineau (1988):

$$T = -61.9229 + 321.9772 \times \text{Al}_{\text{IV}} \quad (7)$$

Figure 11 shows the maps and histograms of chlorite temperatures calculated for Spitzbergen and Sambagawa samples. In both cases, the range of temperature is large (between 220 and 450 °C for Spitzbergen or 380 °C for Sambagawa). More interesting is the spatial distribution of these temperatures. As anticipated above from the chlorite Si-content map, two main chlorite populations can be identified on the temperature map of the Spitzbergen sample. The first one corresponds to temperatures ranging from 380 to 450 °C in the crystallization tail. The second one includes lower temperature (~360 °C) pixels located within the shear band and at the very end of the tail. As was expected from optical examination, the chlorite in the shear bands crystallized at lower temperature (later) than those making the crystallization tail parallel to the main foliation. The calculated maximum temperatures are realistic but lower than the peak temperatures previously estimated. For the Spitzbergen sample, previous estimated peak temperatures for the upper unit ranged between 540 and 610 °C (Hirajima *et al.*, 1988), whereas the maximum temperature calculated in our rock with the Cathelineau (1988) thermometer is 450 °C. It does not mean that chlorite temperatures are necessarily underestimated, but it can mean that chlorite formed during the cooling resulting from exhumation, or that old high-temperature chlorite has been reset or destabilized during exhumation. One argument is that any chlorite appears to be sheltered from deformation. Therefore, the temperature map based on chlorite composition allows reconstruction of part of the end of the rock history. Concerning the Sambagawa temperature map, it can be seen that the chlorite crystallization tail is a mosaic of different generation grains. The complexity and distribution of temperature zones are due to the fact that the rock has undergone a continuous deformation over the course of time. The texturally oldest chlorite, the 'high-temperature chlorite', has been partly reactivated and fractured during exhumation, creating free space for other minerals. This has allowed younger chlorite to crystallize against older grains and use them as starting points for nucleation. The same situation occurs in white mica zones of the Spitzbergen sample.

In conclusion, the empirical thermometer of Cathelineau (1988) gives reasonable chlorite temperatures both in magnitude and in location. It confirms the optical observations, that is (i) that the shear band in the Spitzbergen sample developed late, and in any case after or at the end of the formation of the chlorite tail observed in the left upper part of the thin section, (ii) that the crystallization tail in the Sambagawa sample

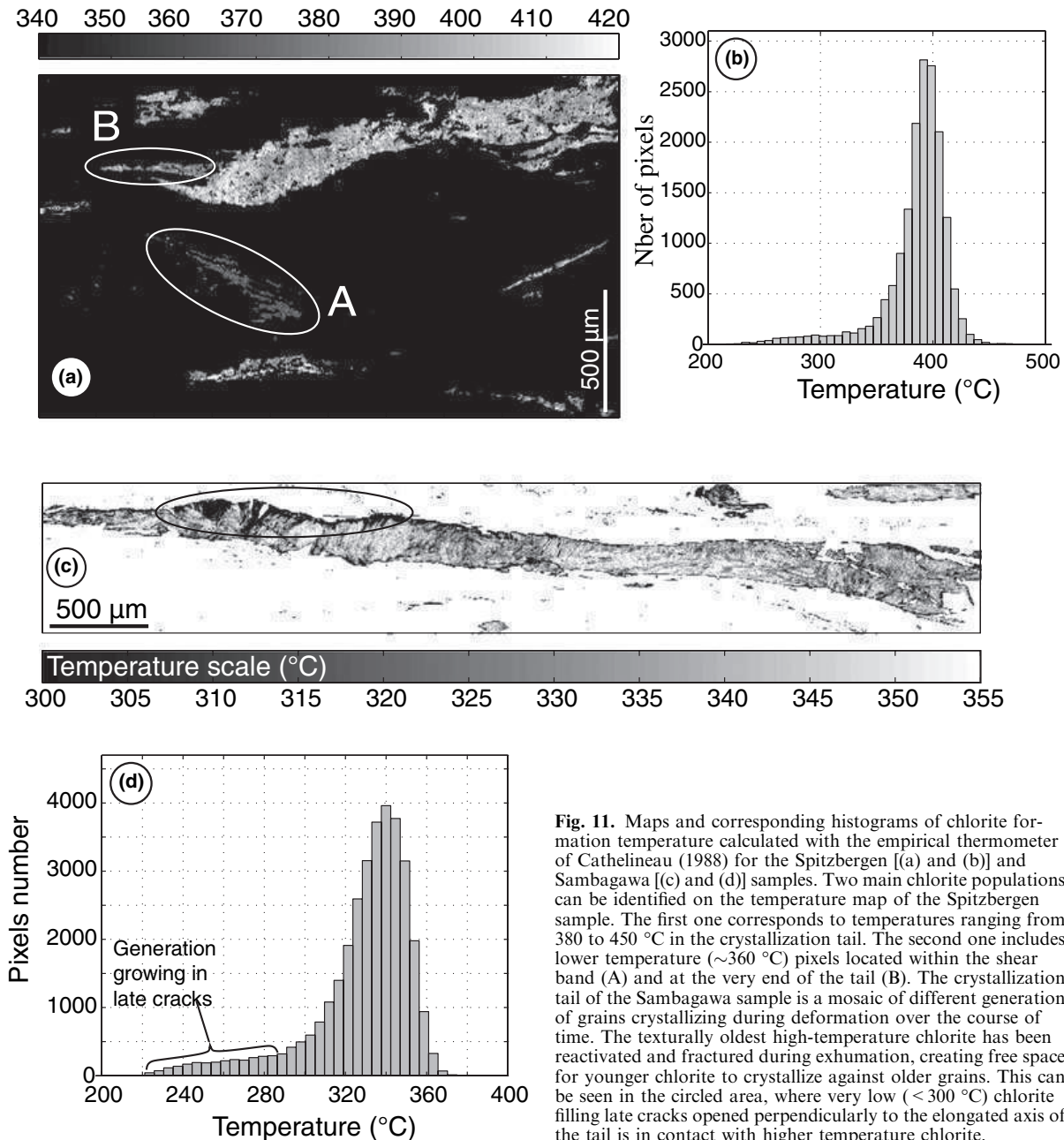


Fig. 11. Maps and corresponding histograms of chlorite formation temperature calculated with the empirical thermometer of Cathelineau (1988) for the Spitzbergen [(a) and (b)] and Sambagawa [(c) and (d)] samples. Two main chlorite populations can be identified on the temperature map of the Spitzbergen sample. The first one corresponds to temperatures ranging from 380 to 450 °C in the crystallization tail. The second one includes lower temperature (~ 360 °C) pixels located within the shear band (A) and at the very end of the tail (B). The crystallization tail of the Sambagawa sample is a mosaic of different generation of grains crystallizing during deformation over the course of time. The texturally oldest high-temperature chlorite has been reactivated and fractured during exhumation, creating free space for younger chlorite to crystallize against older grains. This can be seen in the circled area, where very low (< 300 °C) chlorite filling late cracks opened perpendicularly to the elongated axis of the tail is in contact with higher temperature chlorite.

did not grow from one extremity, but by a complex mechanism involving fracturation and crack filling. Obviously, much more information can be potentially drawn from the combination of compositional maps with microstructures, such as for instance the depth at which deformation occurred, or the continuity of deformation. This will be done in a companion paper (Vidal *et al.*, 2006), using a more sophisticated thermodynamic approach based on chlorite–mica multi-equilibrium calculations.

CONCLUSION

We are able to quantify X-ray maps with their uncertainties. Some types of uses of these maps require acquisition times long enough to achieve sufficiently good precision allowing visualization of fine-scale chemical variations. It is certainly worth the extra effort required to obtain such high-precision images because they provide very rich information about microtextures, mineral compositions and compositional het-

erogeneity. This is well illustrated by the pressure qualitative and the temperature quantitative maps produced in this study. Although this is just the initial test with an empirical thermometer on a thin-section scale, the results are realistic for the studied samples. A more detailed interpretation will be done in a companion paper (Vidal *et al.*, 2006), using a more sophisticated thermodynamic approach based on chlorite–mica multi-equilibrium calculation.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank J. L. Devidal and M. Veschambre of the Magmas et Volcans laboratory (Blaise Pascal university) as well as M. Fialin and F. Couffignal from the Laboratoire de Petrologie (Paris VI University) for their help during microprobe measurements. We also thank L. Labrousse who introduced us to the geology of the Spitzbergen. The manuscript was substantially improved by the reviews from P. Schiffman and an anonymous referee. This work was financially supported by the CNRS-INSU (Dyeti) and Emergence programmes.

REFERENCES

- Agard, P., Labrousse, L., Elvevold, S. & Lepvrier, C., 2005. Discovery of the first Paleozoic Fe–Mg carpholite and geodynamic implications. *Geology*, **10**, 761–764.
- Bence, A. E. & Albee, A. L., 1968. Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *Journal of Geology*, **76**, 382–403.
- Castaing, R., 1951. Application des sondes electronique à une methode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. PhD Thesis, Université de Paris (publication ONERA), Paris.
- Cathelineau, M., 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, **23**, 471–485.
- Cathelineau, M. & Nieva, D., 1985. A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **91**, 235–244.
- Clarke, G. L., Daczko, N. R. & Nockolds, C., 2001. A method for applying matrix corrections to X-ray intensity maps using the Bence-Albee algorithm and Matlab. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 635–644.
- Coggon, R. & Holland, T. J. B., 2002. Mixing properties of phengitic micas and revised garnet–phengite thermobarometers. *Journal of Metamorphic Geology*, **20**, 683–696.
- Enami, M., 1983. Petrology of pelitic schists in the oligoclase–biotite zone of the Sambagawa metamorphic terrain, Japan: phase equilibria in the highest grade zone of the high pressure intermediate type of metamorphic belt. *Journal of Metamorphic Geology*, **1**, 141–161.
- Enami, M., Wallis, S. R. & Banno, S., 1994. Paragenesis of sodic pyroxene-bearing quartz schists: implications for the *P*–*T* history of the Sambagawa belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **116**, 182–198.
- Higashino, T., 1975. Biotite zone of the Sambagawa metamorphic terrain on the Shiragayama area, central Shikoku, Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*, **81**, 653–670.
- Higashino, T., 1990a. The higher grade metamorphic zonation of the Sambagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, **8**, 413–423.
- Higashino, T., 1990b. Metamorphic zones of the Sambagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*, **9**, 703–708.
- Hillier, S. & Velde, B., 1991. Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Minerals*, **26**, 146–168.
- Hirajima, T., Banno, S., Hiroi, Y. & Ohta, Y., 1988. Phase petrology of eclogites and related rocks from the Motalafjella high-pressure metamorphic complex in Spitsbergen (Arctic Ocean) and its significance. *Lithos*, **22**, 75–97.
- Inui, M. & Toriumi, M., 2002. Prograde pressure–temperature paths in the pelitic schists of the Sambagawa metamorphic belt, SW Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, **6**, 563–580.
- Inui, M. & Toriumi, M., 2004. A theoretical study on the formation of growth zoning in garnet consuming chlorite. *Journal of Petrology*, **45**, 1369–1392.
- Keller, L. M., Abart, R., Schmid, S. M. & De Capitani, C., 2005. Phase relations and chemical composition of phengite and paragonite in pelitic schists during decompression: a case study from the Monte Rosa nappe and Camughera–Moncucco unit, Western Alps. *Journal of Petrology*, **46**, 2145–2166.
- Marmo, B. A., Clarke, G. L. & Powell, R., 2002. Fractionation of bulk rock composition due to porphyroblast growth: effects on eclogite facies mineral equilibria, Pam Peninsula, New Caledonia. *Journal of Metamorphic Geology*, **20**, 151–165.
- Massonne, H. J. & Schreyer, W., 1987. Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **96**, 212–224.
- Massone, H. J. & Szpurka, Z., 1997. Thermodynamic properties of white micas on the basis of high-pressure experiments in the systems K_2O – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O and K_2O – FeO – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O . *Lithos*, **41**, 229–250.
- Parra, T., Vidal, O. & Jolivet, L., 2002a. Relation between the intensity of deformation and retrogression in blueschist metapelites of Tinos Island (Greece) evidenced by chlorite–mica local equilibria. *Lithos*, **63**, 41–66.
- Parra, T., Vidal, O. & Agard, P., 2002b. A thermodynamic model for Fe–Mg dioctahedral K-white mica using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **143**, 706–732.
- Pouchou, J. L. & Pichoir, F., 1985. “PAP” $\phi(\rho Z)$ procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis* (ed. Armstrong, J. T.), pp. 104–106. San Francisco Press Inc., San Francisco, CA.
- Reed, S. J. B., 1996. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge Academic Press, Cambridge.
- Saporta, G., 1990. *Probabilités, analyse des données et statistique*. Editions Technip, Paris.
- Vidal, O. & Parra, T., 2000. Exhumation paths of high pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite–phengite assemblages. *Geological Journal*, **35**, 139–161.
- Vidal, O., Parra, T. & Trotet, F., 2001. A thermodynamic model for Fe–Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100–600 °C, 1–25 kbar range. *American Journal of Science*, **6**, 557–592.
- Vidal, O., Parra, T. & Vieillard, P., 2005. Experimental data on the Tschermak solid solution in Fe-chlorites: application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*, **90**, 359–370.
- Vidal, O., De Andrade, V., Lewin, E., Munoz, M., Parra, T. & Pascarelli, S., 2006. *P*–*T*–deformation– Fe^{3+}/Fe^{2+} mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping. Application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt. *Journal of Metamorphic Geology*, **24**, 669–683.

Received 5 January 2006; revision accepted 27 June 2006.

2. Quantification du rapport $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$: obtention de la première cartographie μ -XANES à l'énergie $\text{K}\alpha$ du fer

Afin de pousser plus en avant l'étude thermodynamique des échantillons présentés dans l'article précédent (De Andrade *et al.*), nous avons utilisé la technique des multi-équilibres. L'introduction de la partie II mentionne que les résultats de cette technique sont sensibles à l'état d'oxydation du fer, valeur non mesurable à la microsonde électronique. Vidal *et al.* (2005) propose une méthode pour estimer la quantité de Fe^{3+} des Chl à partir de leurs données thermodynamiques. Pour valider cette méthode, nous devons comparer les estimations de Fe^{3+} à des mesures in situ. Nous avons alors développé une méthodologie expérimentale à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) afin d'obtenir les premières cartes de l'état d'oxydation et de la spéciation du fer jamais réalisées. Dans cette partie, nous détaillons la technique développée sur la ligne ID24 depuis la création du dispositif expérimental jusqu'au traitement des données. Manuel Muñoz, Sakura Pascarelli et Jean Susini ont mis en place un dispositif permettant d'acquérir rapidement un grand nombre de spectres d'absorbance XANES (X-ray absorption near edge structure). Nous avons particulièrement travaillé au développement de logiciels sous Matlab exploitant ces spectres de manière semi-automatique pour les transformer en carte du degré d'oxydation du fer. La méthode mise au point est transposable à la quasi totalité des éléments du tableau de Mendeliev. Elle devrait bientôt être proposée en routine sur la ligne ID24 dirigée par Sakura Pascarelli.

Tout comme l'imagerie RX, l'imagerie à partir de spectres XANES nécessite la création de matrices 3D. Les deux premières dimensions correspondent à la position géographique des spectres (localisés aux intersections d'une grille imaginaire) tandis que la 3^{ème} dimension contient les valeurs d'absorbance des spectres pour toute une gamme d'énergie. Avant d'accéder aux informations sur l'oxydation et la spéciation de l'élément, il est nécessaire de normaliser les spectres bruts. Ce traitement passe par l'ajustement de fonctions aux données (fig. 28). Tout d'abord, on ajuste un polynôme sur les absorbances correspondant aux énergies d'avant seuil (étape 1). Ensuite, on soustrait ce polynôme sur l'ensemble du spectre afin de le redresser (étape 2). La 3^{ème} étape consiste à ajuster des fonctions sur l'ensemble du spectre redressé. Généralement, une pseudo-voigt (pour les énergies de la raie blanche) et une fonction arc tangente sont ajustées. Enfin, le spectre est

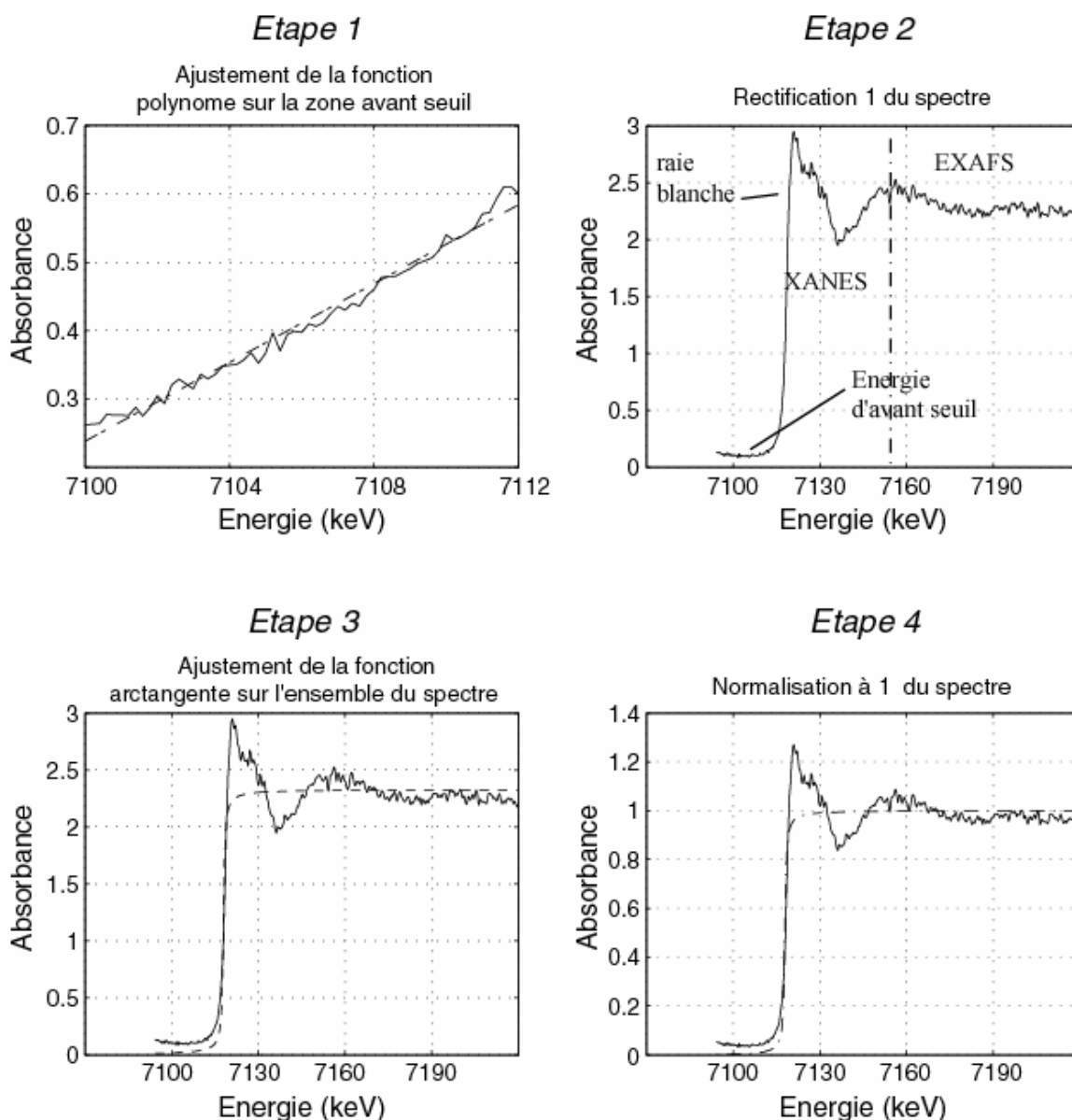
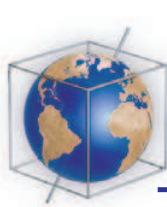


Figure 28 : *exemple de traitement d'un spectre XANES en 4 étapes.*

normalisé à 1 à partir de la hauteur de l'arc tangente. L'ajustement de ces fonctions se fait par optimisation. Les résultats de ces optimisations sont souvent sensibles aux conditions de départ. Les programmes ont été adaptés pour que ces conditions de départ soient choisies en fonction de la forme du spectre à traiter. Ainsi, plus de 99.9 % des 2808 spectres de notre cartographie ont été normalisés convenablement de manière automatique. Des scripts permettent l'affichage des étapes intermédiaires de la normalisation (fig. 28). Nous avons également créé une fonction capable d'afficher un, une série ou l'ensemble des spectres bruts

ou normalisés (cf. fig. 2 de l'article Muñoz *et al.* (§2.1)). Les calculs automatiques faisant intervenir les optimisations sont le point le plus délicat du traitement des données. La dernière étape décrite dans l'article suivant transformant les spectres en pourcentage de Fe³⁺ est moins délicate.

2.1. Article 2 : Redox and speciation micro-mapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section



Redox and speciation micromapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section

Manuel Muñoz

Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Université Joseph Fourier, 1381 Rue de la Piscine, F-38041 Grenoble, France (munoz@ujf-grenoble.fr)

European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble, France

Vincent De Andrade, Olivier Vidal, and Eric Lewin

Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, Université Joseph Fourier, 1381 Rue de la Piscine, F-38041 Grenoble, France

Sakura Pascarelli and Jean Susini

European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble, France

[1] The first dispersive μ -XANES mapping is presented here. The experiments have been conducted at the iron *K*-edge, on the “Dispersive-EXAFS” beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (France). The mapping has been performed on a polished thin section of 30 μm of a natural metamorphic rock including different types of minerals. Because of the high X-ray absorption due to the thickness of the glass sample holder (~ 1 mm), the data have been collected in the fluorescence mode using the so-called “Turbo-XAFS” design. The effective spot size was approximately 10×10 microns, and an area 390×180 microns in size was mapped. Improvements of the acquisition process allowed collection of each XANES spectrum in 1.5 s and with a step size of 5 microns so that 2808 spectra with full XANES information were collected. Then, automatic procedures for data reduction and mapping reconstruction were developed using Matlab[®]. The results are maps of iron content, oxidation state, and speciation, with a 5 μm spatial resolution after two-dimensional deconvolution. Subsequent analyses of the reconstructed images provide some quantitative calibrations.

Components: 5288 words, 4 figures.

Keywords: dispersive; XANES; mapping; redox; speciation; chlorite.

Index Terms: 3630 Mineralogy and Petrology: Experimental mineralogy and petrology; 3620 Mineralogy and Petrology: Mineral and crystal chemistry (1042); 3694 Mineralogy and Petrology: Instruments and techniques.

Received 6 June 2006; **Revised** 30 August 2006; **Accepted** 18 September 2006; **Published** 25 November 2006.

Muñoz, M., V. De Andrade, O. Vidal, E. Lewin, S. Pascarelli, and J. Susini (2006), Redox and speciation micromapping using dispersive X-ray absorption spectroscopy: Application to iron in chlorite mineral of a metamorphic rock thin section, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7, Q11020, doi:10.1029/2006GC001381.

1. Introduction

[2] Mapping offers fundamental knowledge for heterogeneous samples as it integrates spot size information in a continuous two-dimensional space. Generally, chemical analyses using analytical methods like electron microprobe or X-ray fluorescence allow mapping of the concentration of elements. In situ information such as redox or speciation is generally accessible only locally, possibly at the micrometer scale depending on the size of the analytical probe. One of the most appropriate methods used to derive redox or speciation of a given atomic species in a wide variety of sample matrices is XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) spectroscopy. This method uses synchrotron X-ray sources and is element selective [e.g., *Sayers et al.*, 1970; *Lytle et al.*, 1975; *Teo*, 1986]. A typical acquisition time for the collection of a XANES spectrum is about 10 to 15 min in the most “standard” operation mode (i.e., “step-by-step” double-monochromator scanning process). Moreover, the data reduction is a critical step and automation is often complex. As a consequence, mapping of a sample using the “standard” micro-XANES technique involves measuring and treating several thousands of pixels (i.e., XANES spectra) and would require too much beam-time and data reduction time to be reasonably feasible. However, it is possible to collect X-ray absorption or fluorescence single-energy images from a monochromatic X-ray source. This technique allows visualizing contrasts for different energies relating to the oxidation state or the speciation of a given element (i.e., characteristic XANES features [see *Ade et al.*, 1992; *Sutton et al.*, 1995]). However, the recording of the full XANES information (i.e., high energy sampling rate, or “spectral resolution,” with a high signal-to-noise ratio) would require the collection of a large number of images for the energy range (typically, a minimum of 500 for a standard XANES spectrum). Here again, the main limitation is the acquisition time, including all the difficulties related to the stability/reproducibility of the measurement (sample scanning, energy scanning, stability of the incident beam during a long period, etc.).

[3] Redox and speciation information is fundamental to characterize physicochemical mechanisms for a large variety of samples related to Physics, Chemistry, Biology or Earth Sciences. In this study, we have performed for the first time, “dispersive μ -XANES mapping” of a com-

plex geological sample in order to visualize the content, redox state and speciation variations of iron. The sample studied is a 30 μ m thin section of a metamorphic rock from the southwest of Japan (Sambagawa belt [see, e.g., *Vidal et al.*, 2006]), which has chlorite, phengite and quartz as the main three minerals. The experiments were performed at the third generation synchrotron X-ray source of the ESRF (European Synchrotron Radiation Facility; France). More precisely, we used the microfocused “Dispersive-EXAFS” (Extended X-ray Absorption Fine Structure) beamline (ID24) in order to take advantage of the particularly high stability of the X-ray beam, and the very fast acquisition mode [*Pasquarelli et al.*, 2006]. Using this experimental setup, 2808 XANES spectra were collected at the iron *K*-edge (7112 eV) within 104 min and with a $10 \times 10 \mu$ m effective spot size FWHM (Full Width Half Maximum). Data were finally interpreted in terms of iron content, redox and speciation cartographies of $390 \times 180 \mu$ m with a spatial resolution of 5 μ m after two-dimensional (2-D) deconvolution.

2. Experimental Setup

[4] Technical requirements to perform μ -XANES mapping are (1) a microfocused X-ray probe, (2) a high stability of the incident beam, and (3) a very fast acquisition time. Thus a dispersive-EXAFS beamline such as ID24 at the ESRF is particularly well suited because the optical elements of the spectrometer are motionless during the experiments [e.g., *Matsushita and Phizackerley*, 1981; *Buschert et al.*, 1988].

[5] In the present study, we used a silicon (311) bent monochromator (i.e., “energy dispersive polychromator”) in the Bragg geometry. The energy range at the iron *K*-edge was optimized between 7100 and 7200 eV, in agreement with the settings of two insertion devices (undulators). A horizontal silicon mirror was positioned just before the sample in order to focus the spot vertically, and the sample chamber was evacuated to minimize the absorption of the air between the polychromator and the sample. Because of the high absorption of the glass sample holder (1 mm thick) at the Fe *K*-edge, data was collected in the fluorescence mode using the so-called “Turbo-XAS” (X-ray Absorption Spectroscopy) [*Pasquarelli et al.*, 1999]. A vertical slit located after the polychromator is used to scan continuously the horizontally dispersed X-ray beam (up to 40 mm length).

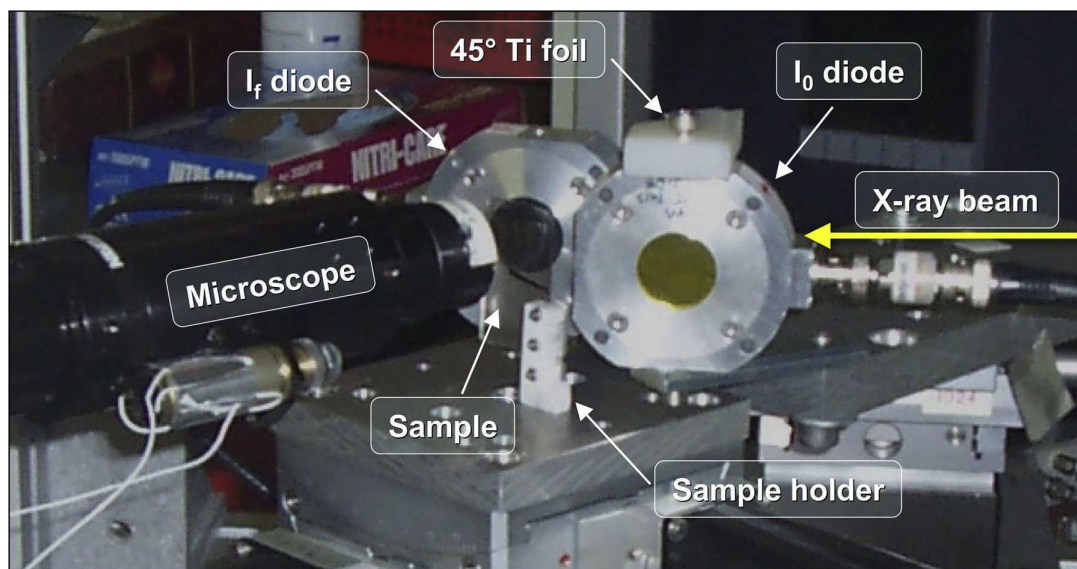


Figure 1. Experimental setup showing the direction of the X-ray beam, the geometry of the two diodes, and the microscope used to visualize the sample and localize the spot during data acquisition.

The incident beam is then monochromatic so that the fluorescence detection mode can be used. To reduce dead time during the acquisition, data were collected during both low-to-high and high-to-low energy scans. Using this experimental setup, a XANES spectrum can be collected in less than 1 sec. However, the acquisition time was here adjusted to 1.5 sec to obtain sufficient statistics.

[6] Figure 1 presents the sample positioned at 45° to the incident beam, the microscope at the rear of the sample, and the position of two diodes. During the acquisition, only the sample is mobile and motorized in its own plane so that (1) the angle of the incident beam is identical for every position and (2) there is no shift relative to the fixed focal spot of the X-ray beam. The microscope is used to accurately localize the beam on the sample's surface. The diode noted I_0 is used to measure the intensity of the incident beam by way of the fluorescence of a titanium foil $6\ \mu\text{m}$ thick (disposed at 45° of the diode). The diode noted I_f is used to measure the fluorescence intensity, and is placed at 90° of the incident beam. The incident beam passes between the two diodes spaced at approximately 10 mm.

[7] The spot size at the focal distance was measured in the transmission mode, by scanning two gold wires of $5\ \mu\text{m}$ diameter. Gaussian fits reveal that the vertical beam size is about $10\ \mu\text{m}$ FWHM

whereas the horizontal one is about $7\ \mu\text{m}$. However, because the sample is tilted by 45° relatively to the incident beam, the effective irradiated horizontal length is around $10\ \mu\text{m}$. The effective spot size at the surface of the sample is thus about $10 \times 10\ \mu\text{m}$.

3. Data Collection

[8] The sample analyzed in this study is a metamorphic rock from Sambagawa, southwest of Japan. The sample is cut in a $30\ \mu\text{m}$ thin section and adhered to an iron-free glass holder 1 mm in thickness. Chlorite, phengite and quartz are the main minerals coexisting in this rock. Thus we expect large variations in iron content, redox state and speciation between the different species.

[9] On the basis of the optical image of the sample, a region of interest of $390\ \mu\text{m}$ by $180\ \mu\text{m}$ was defined on the sample, including the three different types of minerals. The mapping was performed by horizontal and vertical steps of $5\ \mu\text{m}$ so that 2808 XANES spectra were collected at the iron K -edge within 104 min (the collection of one spectrum requires 1.5 sec acquisition + 0.7 sec dead time due to mechanics and electronics). During the acquisition, the “raw data” are all stored in the same file as a succession of three columns: slit-encoder, I_0 and I_f values. A conver-

sion between slit-encoder and energy values, based on a reference spectrum, is made during data reduction.

[10] Fe *K*-edge XANES spectra for metallic iron were collected in order to assure correct energy calibration and resolution. Moreover, different silicate standards like almandine and andradite were collected for the quantification of results. Each reference spectrum is the average of 10 acquisitions in order to improve the statistics required for subsequent pre-edge analysis.

4. Data Reduction

[11] The experimental setup described above yields a XANES spectrum that is first defined by “slit-encoder values” versus “absorbance values” (i.e., I_f/I_0). Moreover, these values are measured every millisecond during the scan of the slit. Consequently, a XANES spectrum is over-sampled, and includes a few of thousands values. The first step of data processing consists of reducing the number of points per spectrum by averaging a given number of consecutive values. The spectra are then re-sampled at 520 points. This improves the signal-to-noise ratio and reduces the computing time for subsequent normalization and data analysis of the 2808 XANES spectra. The second step consists of the construction of two different 2-D matrixes. The first one includes the spectra collected from low-to-high energies (odd matrix), and the second one includes the spectra collected from high-to-low energies (peer matrix). The peer matrix is then “flipped vertically” in order to be comparable to the first one (i.e., all the data stored from low-to-high energies). The third step consists of interpolating XANES spectra for each matrix before calibrating on a similar energy range, between 7100 and 7200 eV. A singular 2-D matrix, including only one column of energy values, is then reconstructed alternating “odd” and “peer” spectra from the two different matrixes. The 2808 raw spectra resulting from this step are presented in Figure 2a.

[12] The normalization of the spectra is commonly performed in two phases. First, the background before the edge is modeled from 7100 to 7110 eV using a linear function. The function is then subtracted to compensate the slope of the raw spectrum and to fix the pre-edge part to zero. Second, the XANES spectra are fitted using an arctangent function with fixed width (2.2 eV) and variable position and height. This is done to

normalize the edge-jumps to the arbitrary value of 1. Moreover, the position and height values are stored in two different 2-D matrixes to reconstruct the images based on these two criteria. Also, a 3-D matrix is constructed including the two dimensions of the image and, as third dimension, the absorbance values of each XANES spectra. The 3-D matrix is used to visualize in 2-D the “absorbance contrast” at a given energy. Each resulting image is deconvoluted in order to improve the spatial resolution by a factor 2; the beam size being two times greater, horizontally and vertically, than the sampling step.

[13] Note that because of the high heterogeneity of iron content in the sample, the automation for the normalization procedure could not be done using the same initial parameters for all the spectra. Particularly, for the spectra with an extremely low signal-to-noise ratio (i.e., very low iron content), the pre-edge fit was constrained in order to limit an eventual excessive slope. Moreover, the energy range used to fit the arctangent function was limited to exclude possible distorted parts at the extremities of the spectra (i.e., compromise between the quality of normalization and the possible occurrence of aberrant normalization). The width of the arctangents was also fixed to 2.2 eV to improve the normalization process. These additional constraints only affected less than 0.5% of the spectra that needed an individual normalization. The series of the 2808 normalized spectra is presented in Figure 2b (distortions observed before the edge for scan numbers between 2000 and 3000 result from the surface rendering effect and occur from less than 10 highly noisy/distorted spectra, with extremely low edge-jump of around $5 \cdot 10^{-3}$).

5. Results

[14] Figure 3a presents a polarized optical image that includes the region mapped. Chlorite is the greenish to brownish mineral in the middle of the picture, quartz is the white mineral located close to the top, and phengite is located in between chlorite and quartz as well as at the bottom of the picture (i.e., the elongated and fibrous mineral). Note that quartz is relatively fractured and contains several interstitial minerals. Also, a quartz crystal, approximately 25 by 50 μm , is included in the chlorite. In parallel, Figure 3e provides the same image recorded in the crossed-polarizer mode. Here again, the different crystalline phases are clearly visible. Even so, this mode is particularly useful to

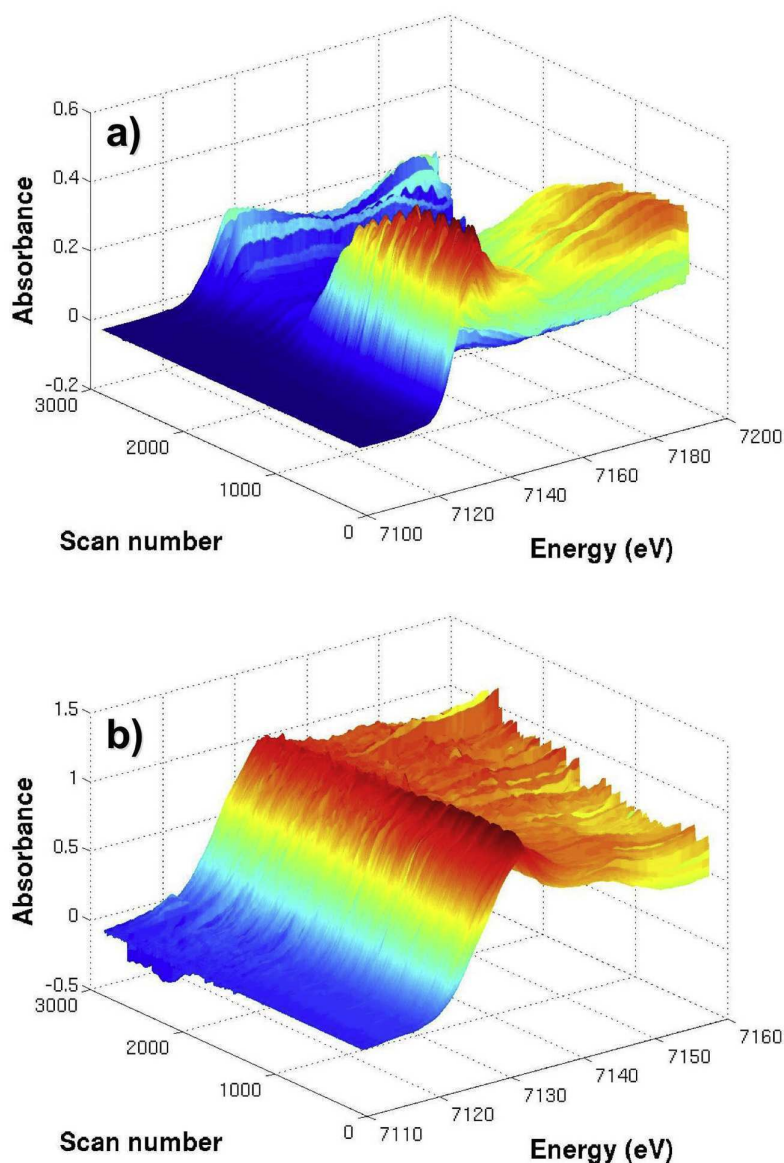


Figure 2. XANES spectra collected from the bottom to the top of the mapped region, alternatively from left to right and from right to left: (a) raw spectra and (b) normalized spectra.

qualitatively characterize changes in the orientation of crystals of a given mineralogical phase. Particularly, the chlorite phase highlights two main orientations of the crystals. A first one appears mostly in blue, and corresponds to the greenish part of the chlorite in Figure 3a. A second one appears essentially in green and orange, and corresponds to the most brownish regions of the chlorite in Figure 3a. One can thus deduce that chlorite crystals present here two main orienta-

tions that appear directly correlated to changes in color on the “simply”-polarized optical image. Note that birefringence variations in chlorite are not necessarily due to different crystal orientations, but can also occur from differences in mineralogical composition and/or the brownish coloration of the mineral.

[15] The edge-jump values provided by the arctangent fits can be directly correlated to the total iron content of the sample [Teo, 1986; Muñoz *et al.*,

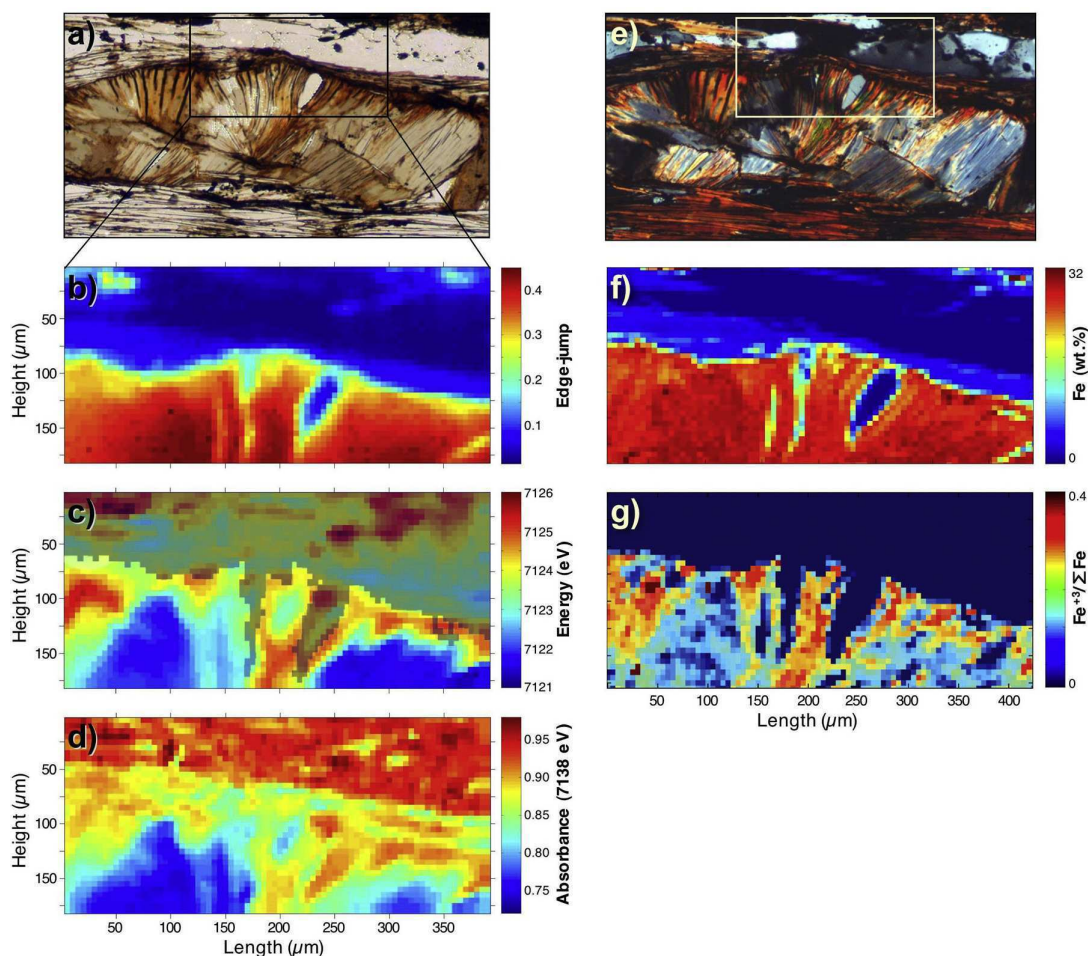


Figure 3. Rock sample mapping: (a) polarized optical image (chlorite in the middle, quartz at the top, and phengite between chlorite and quartz and at the bottom); (b) iron content (edge-jump); (c) iron redox (edge-position); (d) iron speciation (absorbance contrast at 7137 eV); (e) crossed-polarizer optical image; (f) quantitative iron content map (from electron microprobe analyses); and (g) quantitative iron redox map (from thermodynamics).

2005]. In the present case, XANES spectra are measured in the fluorescence mode so that self-absorption for the different types of minerals possibly affects nonlinearly the fluorescence yield [e.g., Pfalzer *et al.*, 1999]. Consequently, to assess the measurements and calibrate the XANES “edge-jump” information, we performed electron microprobe maps (see De Andrade *et al.* [2006] for details of data collection and quantification). Figure 3b provides an iron content mapping based on the 2-D matrix containing the edge-jump values, whereas Figure 3f shows a quantitative iron content map collected on the electron microprobe. The two images show very good correlation and the main difference results from the different size of the probes for the two

techniques (i.e., a few microns for the electron microprobe versus $\sim 10 \mu\text{m}$ for the X-ray beam). Results show a relatively high and homogeneous iron content in chlorite, with a maximum of 32 wt.%. Also, the iron content in phengite is around 6 wt.% whereas quartz crystals show less than 5000 ppm of iron, most likely related to small inclusions. Such high variations of iron content clearly highlight the three different crystalline phases present in the region of interest.

[16] Similarly, a map can be reconstructed on the basis of the position of the inflection point of the arctangents assimilated to the energy of the absorption edge (Figure 3c). Indeed, this criterion can be directly correlated to the oxidation state of iron; the Fermi level being shifted of a few electron-volts with

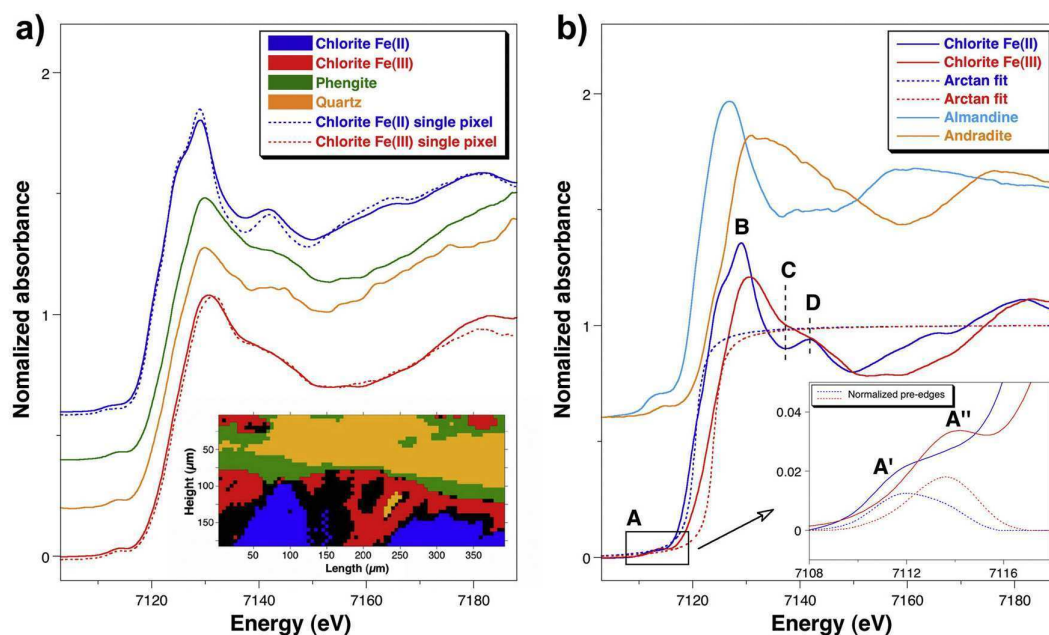


Figure 4. (a) Averaged and “single-pixel” XANES spectra based on the different masks of the maps. Blue, chlorite-Fe(II); green, phengite; orange, quartz; and red, chlorite-Fe(III). (b) XANES spectra for chlorite-Fe(II) and chlorite-Fe(III) with the arctangent fits (dashed lines) and a zoom on the pre-edges showing also their normalization (dashed lines). XANES spectra of almandine and andradite are shown to illustrate of the *K*-edge shift of reference compounds.

increased oxidation of cations [e.g., *Ankudinov et al.*, 1998]. The mapping reveals a relatively high iron redox contrast in the sample, with a significant shift of the absorption edge (around 5 eV, from 7121 to 7126 eV). More particularly, the mapping qualitatively highlights a high heterogeneity within the chlorite: the center of the mineral being mostly reduced, whereas the borders, in contact with the phengite and the quartz inclusion being mostly oxidized. Such variations most likely occur from redox changes, though in the case of iron, a $1s-4s$ electronic transition possibly contributes to the absorption edge [*Shulman et al.*, 1976; *Berry et al.*, 2003]. Moreover, chlorite crystals corresponding to reduced and oxidized regions seem to present different orientations as suggested by the crossed-polarizer optical image (Figure 3e), and the linear polarization of the X-ray beam potentially affects the different features of the spectra, specifically when anisotropic crystals are studied [*Manceau et al.*, 1988; *Dyar et al.*, 2002a]. An accurate quantification of iron redox variations based on the edge position is thus difficult. Even so, though the post-edge and edge regions of the spectra may be significantly affected

by the linear polarization of the X-ray beam, the influence on the pre-edge region does not appear to be significant [*Dyar et al.*, 2002a]. Consequently, our quantification is based on pre-edge analysis. For the typical XANES spectra of the reduced and oxidized regions of the chlorite (see subsequent explanations related to Figure 4 for the selection of masks and the extraction of spectra from the images), a pre-edge analysis (i.e., $1s-3d$ electronic transitions; data reduction based on the method proposed by *Wilke et al.* [2001]) was performed in order to calibrate Figure 3c. The results provide pre-edge centroid positions of 7112.16 eV and 7112.69 eV for the more reduced and oxidized regions, respectively. According to *Wilke et al.* [2001], such values correspond to a variation of the $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ ratio from 0.03 to 0.34 that can be associated, in the present case, to variations of the edge-position from 7121 to 7125 eV. In order to validate the technique and to estimate the error on pre-edge quantification related to the potential problems mentioned above, we provide a modeled image of iron oxidation state corresponding to the same region of interest (see Figure 3g). This image was obtained by coupling elemental maps

collected on the electron microprobe and thermodynamic calculations (see *Vidal et al.* [2006] for details in a complementary study of the same sample). The maps of Figures 3c and 3g, obtained from fully independent methods, show an excellent correlation (note that the dark blue region of Figure 3g is reported as a transparent blue mask in Figure 3c in order to highlight the chlorite phase). Moreover, the $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ ratio provided by the theoretical approach ranges from 0 to 0.4 though it ranges from 0.03 and 0.34 for the present study. The error related to the XANES technique for the $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ ratio is thus estimated to be less than 0.1.

[17] A speciation map is finally presented in Figure 3d. This map is based on the variation of the absorbance at a given energy for the normalized XANES spectra. The energy was chosen to correspond to a characteristic feature highlighting the different atomic environment of iron; in the present case, 7137 eV (see feature C in Figure 4b). Indeed, as shown subsequently, this energy presents a maximum in the variation of the absorbance depending on the iron speciation. The map shows a distinct difference between quartz (i.e., red region) and the other minerals whereas there is no clear distinction between chlorite and phengite. Moreover, the variations observed for the chlorite correlate with the ones observed on the redox mapping (i.e., Figure 3c). Such information clearly suggests that divalent iron and trivalent iron present different XANES spectral signatures, and thus are located in two different types of crystallographic environments [e.g., *Wilke et al.*, 2001; *Dyar et al.*, 2002b]. However, some slight but significant differences can be observed between these two images, particularly in the region located downward, in the right part: the blue field appears slightly smaller in Figure 3d. This information suggests that though the Fe^{2+} is essentially located in a specific environment (different from the one of Fe^{3+}), part of the Fe^{2+} can reside in the Fe^{3+} site in the structure. On the other hand, trivalent iron seems to be quasi-exclusively located in only one type of crystallographic environment.

[18] A next step in the interpretation of results consists of establishing different masks based on the maps presented in Figure 3. It is then possible to separate the regions corresponding to the different minerals and/or the different oxidation states of

iron. The image inset in Figure 4a shows five different masks defined from the mapping. The green and orange masks have been determined on the basis of the variations in iron content (Figure 3b), and correspond to the regions of phengite and quartz, respectively. The blue and red masks have been determined on the basis of the variations of iron redox (Figure 3c), and correspond to the location of Fe^{2+} and Fe^{3+} , respectively. The black mask corresponds to the region presenting a mix between Fe^{2+} and Fe^{3+} , and is not used for subsequent analysis. It is then possible to reconstruct the XANES spectra corresponding to each region by averaging the spectra included in each pixel of the masks. This step of data analysis allows reconstructing “end-members” XANES spectra for the sample by increasing significantly their signal-to-noise ratio compared to a “single-pixel” XANES spectrum, which is required for quantitative pre-edge analyses. Thus four XANES spectra associated to the different masks (except the black one) are presented in Figure 4a: from the bottom to the top, “ Fe^{3+} -chlorite,” quartz, phengite and “ Fe^{2+} -chlorite.” Note that for Fe^{3+} , and Fe^{2+} -chlorite, single-pixel spectra are shown in dashed lines. The comparison with the averaged spectra shows a very good correlation although there is a slight decrease in the spectral resolution due to the slight redox/speciation heterogeneities within the red and blue masks. The spectra for Fe^{3+} -chlorite, quartz, phengite are similar in terms of position of the absorption edge and spectral signature above the edge; the spectrum related to quartz however, is noisy because of the particularly low iron content. The two different types of spectra for chlorite reveal some major differences. The XANES spectra as well as their respective arctangent fits are shown in Figure 4b. The arctangent fits highlight the energy shift between the absorption edges, also illustrated by XANES spectra of almandine (ferrous iron standard) and andradite (ferric iron standard). The signal-to-noise ratio allows the analysis of the Fe-K pre-edge of the spectra (feature A; zoom inset in Figure 4b) so that, as previously detailed, the iron redox map could be quantified according to standard compounds. Also, the integrated intensity of the pre-edge revealed that both Fe^{2+} and Fe^{3+} are located in octahedral environments (see normalized pre-edges; respectively, feature A' and A'' in dashed lines in Figure 4b).

[19] From a crystallographic point of view, the qualitative analysis of the edge (feature B) and the XANES part of the spectra (mostly features C and D) qualitatively informs about the atomic

environment of iron. Notably, the spectrum corresponding to the Fe^{2+} presents some clear characteristics of an octahedral environment with significant Fe–Fe second-neighbor multiple-scattering contributions (see *Farges et al.* [2001] for similarities with nickel). On the other hand, the spectrum corresponding to the Fe^{3+} appears much “smoother,” suggesting less multiple-scattering interactions between the photoelectron and the structure, and possibly a lower atomic density in the second and third atomic shell around the trivalent iron. Though more specific ab initio XANES calculations would be required for a more robust site assignment of iron in chlorite, this interpretation suggests that trivalent iron would be preferentially located in the octahedral interfoliar layer of the chlorite, which is in good agreement with a thermodynamic approach of the crystallography of chlorites [*Vidal et al.*, 2005].

6. Summary

[20] This work presents a new and original method to characterize in 2-D the redox and the speciation of iron by performing a “full information” XANES mapping. This type of analysis became possible thanks to third generation synchrotron X-ray beamlines, such as the dispersive-EXAFS beamline ID24 at the ESRF, able to provide a high photon flux within a microfocused spot and allowing extremely fast XANES acquisition, both in the transmission and in the fluorescence modes. First, the XANES mapping provides both, iron redox and speciation maps. A second step of analysis allows discriminating the different regions of interest of the sample, and averaging the XANES spectra corresponding to these regions. Thus the improvement of the signal-to-noise ratio makes possible a quantitative study useful for calibrating the different types of reconstructed images.

[21] The potential of this new tool is illustrated by studying a complex geological material (metapelitic rock including quartz, phengite and chlorite) in which the distribution of iron is highly heterogeneous. The results show a high contrast in the oxidation state of iron, particularly within the chlorite mineral. Moreover, the analysis of the iron speciation in the chlorite reveals that divalent iron and trivalent iron are most likely located in two different crystallographic environments in the structure.

[22] Such an analytical tool can potentially find wide application in Earth Sciences, but also in

Physics, Chemistry or Biology; the present results being here essential for modeling the thermodynamics “out of equilibrium” of metamorphic rocks [*Vidal et al.*, 2006]. A further step in the development of the dispersive X-ray absorption spectroscopy micromapping technique will consist of collecting data up to the EXAFS region in order to provide some quantitative speciation maps (i.e., interatomic distances, coordination numbers, Debye-Waller factors, etc.). These developments will beget the adaptation of automatic procedures for EXAFS data reduction; including standard normalization and background subtraction, as well as analyses based on the Continuous Cauchy Wavelet Transform (CCWT) [see *Muñoz et al.*, 2003].

Acknowledgments

[23] We thank all the staff of the ESRF (Grenoble, France) that made these developments possible, in particular, S. Pasternak and F. Perrin for the excellent technical support and M. C. Dominguez for the development of specific acquisition software.

References

- Ade, H., X. Zhang, S. Cameron, C. Costello, J. Kirz, and S. Williams (1992), Chemical contrast in X-ray microscopy and spatially resolved XANES spectroscopy of organic specimens, *Science*, **258**, 972–975.
- Ankudinov, A. L., B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson (1998), Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure, *Phys. Rev. B*, **58**, 7565–7576.
- Berry, A. J., H. St. C. O'Neill, K. D. Jayasuriya, S. J. Campbell, and G. J. Foran (2003), XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass, *Am. Mineral.*, **88**, 967–977.
- Buschert, R., M. D. Giardina, A. Merlini, A. Balerna, and S. Mobilio (1988), Laboratory EXAFS in a dispersive mode, *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 79–85.
- De Andrade, V., O. Vidal, E. Lewin, and P. O'Brien (2006), Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: An optimized method and examples, *J. Metamorph. Geol.*, **24**, 655–668.
- Dyar, M. D., M. E. Gunter, J. S. Delaney, A. Lanzirotti, and S. R. Sutton (2002a), Use of spindle stage for orientation of single crystals for microXAS: Isotropy and anisotropy in Fe-XANES spectra, *Am. Mineral.*, **87**, 1500–1504.
- Dyar, M. D., E. W. Lowe, C. V. Guidotti, and J. S. Delaney (2002b), Fe^{3+} and Fe^{2+} partitioning among silicates in metapelites: A synchrotron micro-XANES study, *Am. Mineral.*, **87**, 514–522.
- Farges, F., G. E. Brown Jr., P.-E. Petit, and M. Muñoz (2001), Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part I. A high-resolution and anharmonic analysis of Ni coordination environments in crystals, glasses, and melts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1665–1678.
- Lytle, F. W., D. E. Sayers, and E. A. Stern (1975), Extended X-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results, *Phys. Rev. B*, **11**, 4825–4835.

- Manceau, A., D. Bonnin, P. Kaiser, and C. Frétiigny (1988), Polarized EXAFS of biotite and chlorite, *Phys. Chem. Miner.*, *16*, 180–185.
- Matsushita, T., and R. P. Phizackerley (1981), A fast X-ray absorption spectrometer for use with synchrotron radiation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, *20*, 2223–2228.
- Muñoz, M., P. Argoul, and F. Farges (2003), Continuous Cauchy wavelet transform analyses of EXAFS spectra: A qualitative approach, *Am. Mineral.*, *88*, 694–700.
- Muñoz, M., H. Bureau, V. Malavergne, B. Ménez, M. Wilke, C. Schmidt, A. Simionovici, A. Somogyi, and F. Farges (2005), In situ speciation of nickel in hydrous melts exposed to extreme conditions, *Phys. Scr. T*, *115*, 921–922.
- Pascarelli, S., T. Neisius, and S. De Panfilis (1999), Turbo-XAS: Dispersive XAS using sequential acquisition, *J. Synchrotron Radiat.*, *6*, 1044–1050.
- Pascarelli, S., O. Mathon, M. Muñoz, T. Mairs, and J. Susini (2006), Energy-dispersive absorption spectroscopy for hard-X-ray micro-XAS applications, *J. Synchrotron Radiat.*, *13*, 351–358.
- Pfalzer, P., J.-P. Urbach, M. Klemm, and S. Horn (1999), Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra, *Phys. Rev. B*, *60*, 9335–9339.
- Sayers, D. E., F. W. Lytle, and E. A. Stern (1970), Point scattering theory of X-ray K-absorption fine structure, *Adv. X-ray Anal.*, *13*, 248–271.
- Shulman, R. G., Y. Yafet, P. Eisenberger, and W. E. Blumberg (1976), Observation and interpretation of x-ray absorption edges of iron compounds and proteins, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, *73*, 1384–1388.
- Sutton, S. R., S. Bajt, J. Delaney, D. Schuze, and T. Tokunaga (1995), Synchrotron x-ray fluorescence microprobe: Quantification and mapping of mixed valence state samples using micro-XANES, *Rev. Sci. Instrum.*, *66*, 1464–1467.
- Teo, B. K. (1986), *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, 9th ed., *Inorg. Chem. Concepts*, vol. 9, 349 pp., Springer, New York.
- Vidal, O., T. Parra, and P. Vieillard (2005), Thermodynamic properties of the Tschermak solid solution in Fe-chlorite: Application to natural examples and possible role of oxidation, *Am. Mineral.*, *90*, 347–358.
- Vidal, O., V. De Andrade, E. Lewin, M. Muñoz, T. Parra, and S. Pascarelli (2006), P-T-deformation-Fe³⁺/Fe²⁺ map at the thin section scale using Chl-Mica local equilibria and comparison with XANES mapping: Application to a garnet-bearing metapelite from Sambagawa (Japan), *J. Metamorph. Geol.*, *24*, 669–683.
- Wilke, M., F. Farges, P.-E. Petit, G. E. Brown Jr., and F. Martin (2001), Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study, *Am. Mineral.*, *86*, 714–730.

3. Etude thermodynamique approfondie de la métapélite de Sambagawa

Nous présentons ici l'article de Vidal *et al.* « P-T-Deformation-Fe²⁺/Fe³⁺ map at the thin section scale using Chl-Mica local equilibria and comparison with XANES mapping » en continuité avec l'article De Andrade *et al.* et utilisant les résultats de l'article Muñoz *et al.* Nous avons jusqu'ici étudié uniquement les Chl en utilisant le thermomètre empirique de Cathelineau pour calculer une carte de température de formation. Dans cet article, nous avons effectué une étude thermodynamique beaucoup plus poussée en utilisant la méthode des multi-équilibres afin de retracer une histoire P-T de l'échantillon ainsi que de localiser et de définir la taille des domaines en équilibre thermodynamiques. L'image RX brute de Si (fig. 29) de basse résolution donne une vision globale du système chimique que l'on étudie. On voit que cette métapélite, constituée de Gt d'1/2 mm de large, de bandes de Qtz et de Phg ainsi que des Chl et des ab millimétriques portant la foliation, est intensément déformée. Le rectangle noir visible sur le bas de l'image correspond à la zone où nous avons acquis des images RX de hautes résolutions. Quelques unes d'entre elles transformées en poids % sont représentées sur la figure 30. Que ce soit dans les Chl ou les Phg, la taille des zones homogènes chimiquement peut-être de 10-15 µm de large. Les structures que l'on voit sur les images chimiques sont corrélées aux structures visibles sur l'image optique (bandes de cisaillement, joints de grains, clivages, fractures). Grâce à cette corrélation, il est alors possible de faire le lien entre les conditions P-T et la déformation. Enfin, les analyses de Chl et de Phg sont reportées dans des diagrammes ternaires de composition de pôles purs (fig. 31) afin d'illustrer la gamme de composition chimique de ces phases.

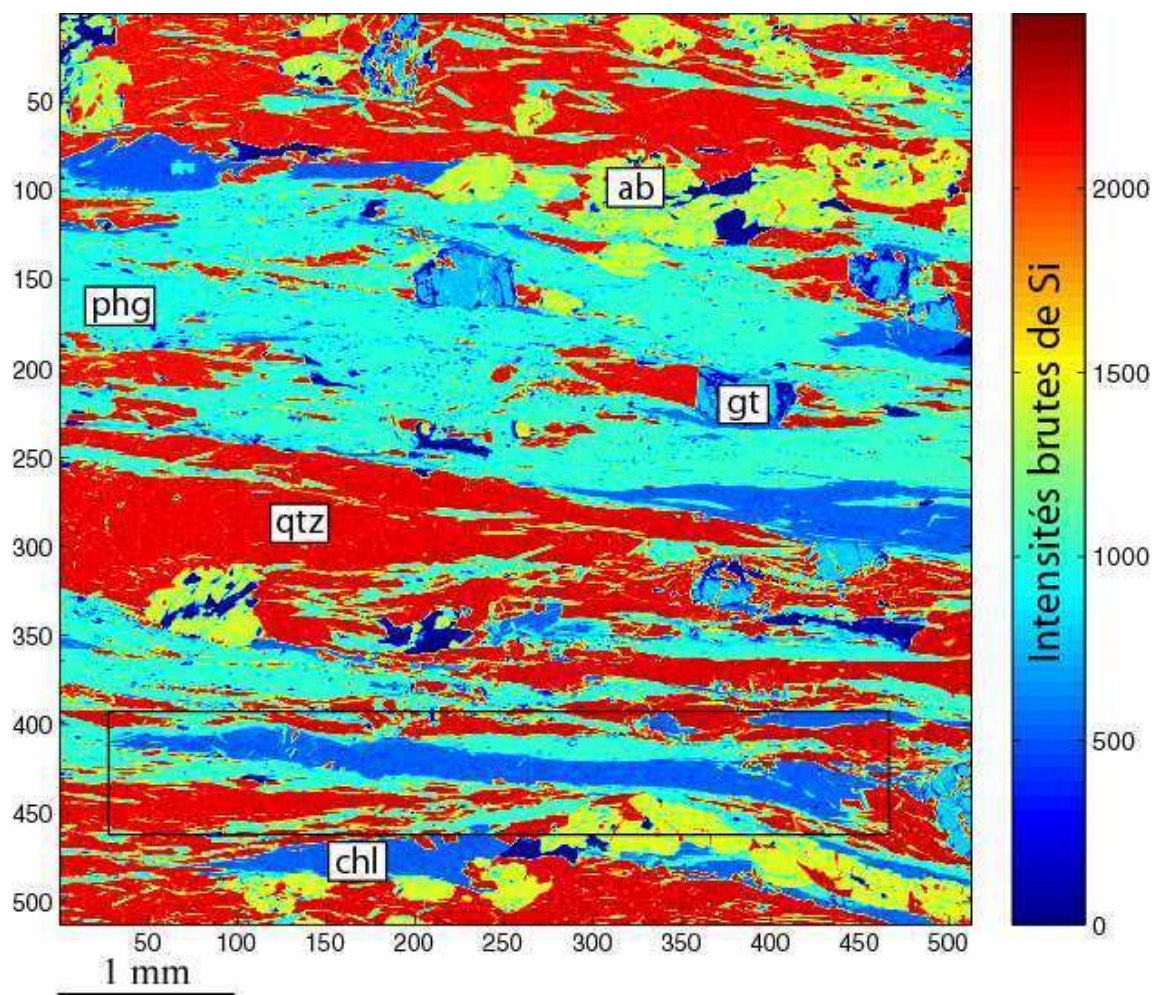
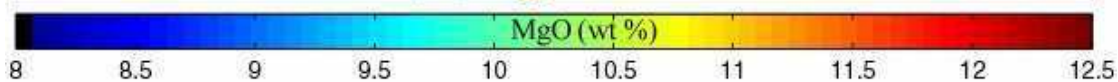
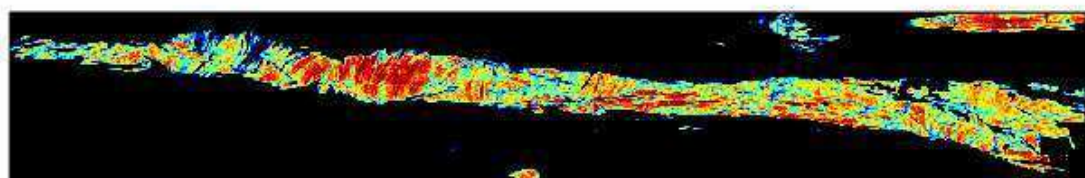
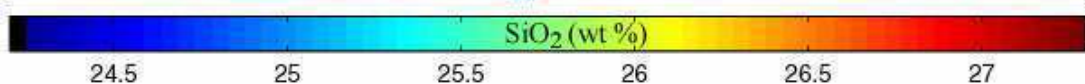
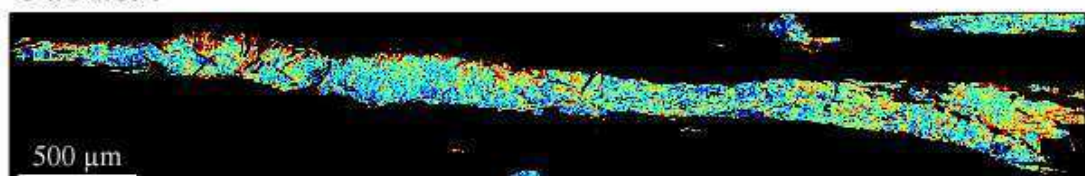


Figure 29 : image RX brute de la silice (512*512 pixels) faible résolution sur laquelle on distingue Qtz, ab, Gt, Phg, Chl. Le cadre noir représente la zone où nous avons acquis une image de plus haute résolution (933*147 pixels) afin d'étudier plus finement les relations chimie / structure.



Chlorites :



Phengites :

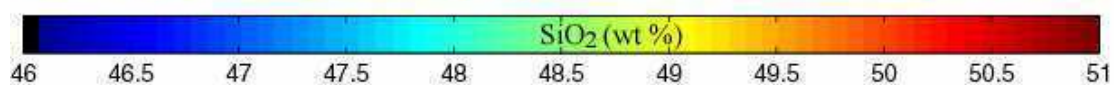
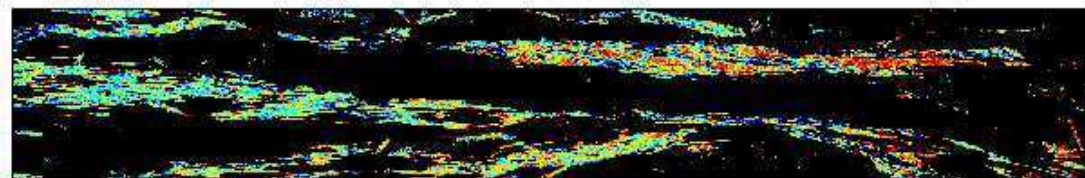
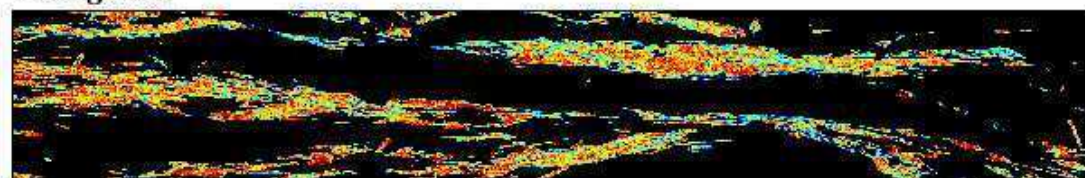


Figure 30 : quelques images d'oxydes en poids % dont les échelles de couleur sont adaptées pour mettre en valeur les variations chimiques dans les phases chlorites et phengites.

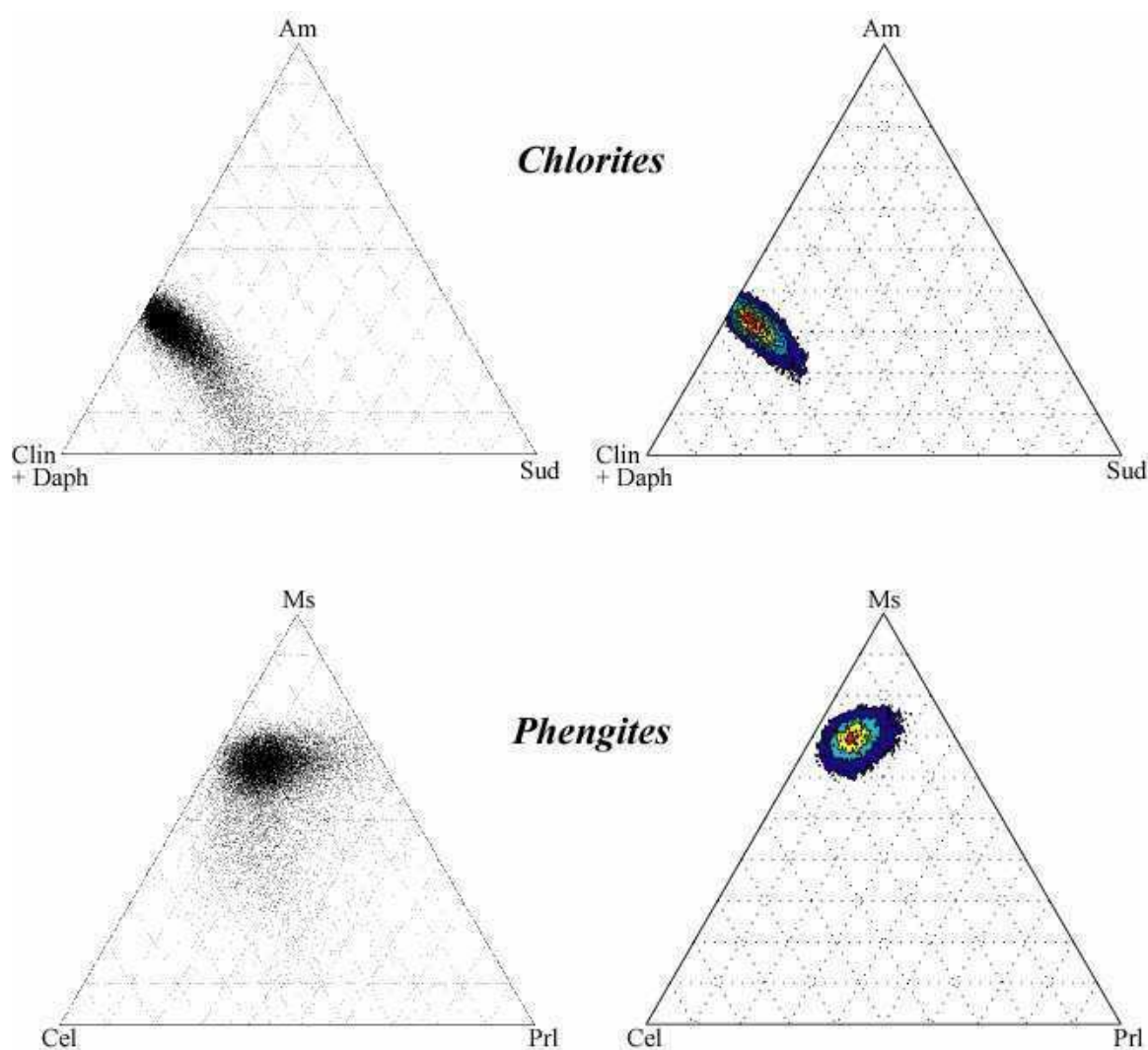


Figure 31 : diagrammes ternaires de composition des Chl et des Phg de l'échantillon de Sambagawa exprimée en proportion de pôles purs (clinocllore+daphnite, amésite, sudoïte pour les Chl et muscovite, céladonite, pyrophyllite pour les phengites). Chaque point correspond à un pixel de Chl ou de Phg. Les surfaces colorées correspondent à des zones d'isodensités de points.

3.1. Article 3 : P-T-deformation- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping: application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan)

***P*–*T*-deformation-Fe³⁺/Fe²⁺ mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping: application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan)**

O. VIDAL,¹ V. DE ANDRADE,¹ E. LEWIN,¹ M. MUNOZ,¹ T. PARRA² AND S. PASCARELLI³

¹LGCA, CNRS, Université Joseph Fourier, 1381 rue de la piscine, BP 53, F-38041 Grenoble Cedex, France (ovidal@obs.ujf-grenoble.fr)

²Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex, France

³European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, BP220, F-38043 Grenoble Cedex, France

ABSTRACT Quantitative X-ray maps of composition from a chlorite, K-white mica, albite, quartz and garnet bearing thin section from a Sambagawa blueschist facies metapelite were combined with a multi-equilibrium calculation method to calculate a *P*–*T*-Fe³⁺/Fe²⁺-deformation map at the millimetre scale. The studied sample was chosen because elongated chlorite crystallization tails (pressure shadows) rimmed by phengite are present, which is an appropriate assemblage for the quantification of the *P*–*T* evolution. Chlorite temperature and Fe³⁺ content maps were calculated by successive iterations for each pixel analysis of Fe³⁺ until convergence of the four chlorite-quartz-H₂O equilibria that can be written using the Fe- and Mg-amesite, clinchlore, daphnite and sudoite chlorite end-members. The calculated map of Fe²⁺/Fe³⁺ in chlorite is in good qualitative agreement with the *in situ* mapping of this ratio using XANES (X-ray absorption near edge structure) techniques. The temperature map indicates that high temperature chlorite zones with low Fe³⁺ contents alternate with lower temperature zones and higher Fe³⁺ contents in the crystallization tail. Late fractures perpendicular to the elongation axis of the tail are filled by very low temperature chlorite (<250 °C) showing Fe³⁺/Fe_{total} up to 0.4. Groups of chlorite and mica pixels were then identified based on compositional and structural criteria, and a *P*–*T*-deformation map was calculated using representative analyses of these groups. The calculated *P*–*T*-deformation map suggests that in contrast to chlorite, the composition of most mica did not change significantly during exhumation. Mica reequilibrated in late EW shear bands only. EW shearing was already active at 0.1 GPa, 500 °C, which corresponds to the peak temperature (and probably pressure) conditions, at reduced redox conditions. The intensity of deformation probably decreased with decrease in temperature to ~350–400 °C. At this temperature, a second main deformation event corresponding to a further EW stretching occurred and was still active below 250 °C and more oxidizing conditions. These results indicate that the scale at which *P*–*T* data can be obtained is now close to the scale of observation of structural geologists. A close link between deformation and mineral reaction is therefore possible at the microscopic scale, which provides information about the relationship between deformation and mineral reactivity, the modalities of deformation with time and the *P*–*T* conditions at which it occurred.

Key words: chlorite; deformation map; mica; Sambagawa; Thermodynamic; X-ray mapping; XANES.

INTRODUCTION

The mineralogy and deformation features of high-pressure, low-temperature (HPLT) metamorphic rocks that have been subducted to great depth can provide key information to help in understanding the formation of mountain belts and the geodynamics of convergent zones at the lithospheric scale. However, a precise link between deformation and metamorphic conditions requires a spatially continuous estimates of pressure (*P*) and temperature (*T*) conditions at least in two dimensions (*P*–*T* maps), which have never been successfully achieved. There are at least two reasons precluding the calculation of such *P*–*T* maps. First, thermobarometric

estimates are generally made by calculating equilibrium conditions between several phases forming a low variance paragenesis. This requires several balanced chemical reactions to be written, which is not possible in most metamorphic rocks devoid of low variance assemblages. Secondly, *P*–*T* calculations use mineral compositions measured at points (~5 µm) with a microprobe, whereas for *P*–*T* maps a continuous map of mineral composition is required.

Recently developed solid solution models for chlorite (Chl) and dioctahedral K-white mica (mica) provide a means to calculate *P*–*T* conditions from the high variance Chl-Qtz-H₂O ± mica ± (Fe-Mg) aluminosilicate in local equilibrium (Vidal & Parra, 2000; Vidal

et al., 2001, 2005; Parra *et al.*, 2002a). Vidal *et al.* (2005) suggested that the same approach could also be used to estimate the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio in chlorite, which is a proxy for oxygen fugacity ($f\text{O}_2$) conditions. The method has been successfully applied to various examples (Trotet *et al.*, 2001; Vidal *et al.*, 2001, 2005; Bosse *et al.*, 2002; Arkai *et al.*, 2003; Ganne *et al.*, 2003; Rimmelé *et al.*, 2004; Augier *et al.*, 2005; Parra *et al.*, 2002b; Willner, 2005). These examples show that in rocks metamorphosed at $< 550^\circ\text{C}$, the compositions of pre-existing phyllosilicates do not change significantly by lattice diffusion with varying P - T . It is energetically more favourable to maintain equilibrium by crystallizing new grains with a new composition. The nucleation of new grains during P - T variation is activated by deformation, so that the location of different chlorite-mica generations characteristic of different P - T conditions is to some extent correlated to the microstructures. Therefore, the combination of the chlorite-mica multiequilibrium approach with maps of mineral compositions may possibly lead to the calculation of P - T -deformation- t (relative age)- $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ maps at the thin section scale for metapelitic samples, including those devoid of low variance parageneses. However, the calculation of such maps is a challenge, because the results strongly depend on the quality of the compositional maps and thermodynamic models.

Here a first attempt is made to calculate P - T - $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -deformation maps using X-ray compositional maps data from De Andrade *et al.* (2006) from a chlorite, phengite (Phg), albite (Ab), quartz (Qtz) and garnet (Gt) bearing thin section of metapelite from the Sambagawa belt (Japan). It is shown that calculated maps of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in chlorite are in good qualitative agreement with the *in situ* mapping of this ratio by the XANES (X-ray absorption near edge structure) tech-

nique. Therefore, our method is adapted to evaluating at least qualitatively the redox condition variations and possibly the depth at which oxidation from meteoritic fluid occurred during the exhumation of the sample. The P - T -deformation maps also provide information about the process of deformation with time (continuous *v.* discontinuous deformation), and the P - T conditions at which it occurred. The P - T maps are expected to show historical information about the P - T and deformation history, because localized reequilibration occurs as a function of deformation partitioning.

SAMPLE DESCRIPTION AND GEOLOGICAL BACKGROUND

The present study focuses on one thin section that was previously studied by De Andrade *et al.* (2006). It is from a sample collected along the Asemi River in central Shikoku (Sambagawa metamorphic belt, Japan), at the base of the upper garnet nappe (called Saruta II by Hara *et al.*, 1977), close to the boundary between the garnet and biotite zones. This boundary zone is characterized by an intense deformation, which has led some authors to postulate the existence of a major structural discontinuity (Faure, 1985; Wallis, 1998). The protolith of the metapelites that compose the major part of this area was a fine-grained sedimentary material with a limited amount of carbonates. The studied sample was chosen primarily because elongated chlorite crystallization tails (pressure shadows) rimmed by phengite are present (Fig. 1), which is an appropriate assemblage for the quantification of the P - T evolution (Vidal & Parra, 2000; Parra *et al.*, 2002b; De Andrade *et al.*, 2006). Moreover, the Sambagawa metamorphic belt has been the subject of numerous

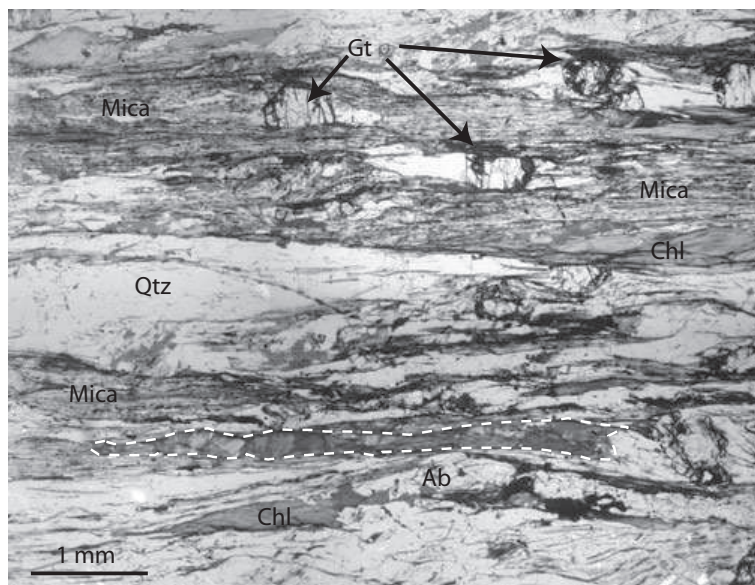


Fig. 1. Optical microscope image of the studied zone of the studied thin section. The dashed line indicates the chlorite crystallization tail shown in Figs 2–4. Chl, chlorite; Ab, albite; Qtz, quartz; Grt, garnet.

studies aimed at determining the *P*–*T* evolution (see e.g. Banno *et al.*, 1986; Higashino, 1990a; Enami *et al.*, 1994; Enami, 1998; Inui & Toriumi, 2002, 2004) as well as the structural evolution (Faure, 1985; Toriumi & Masui, 1986; Banno & Sakai, 1989; Hara *et al.*, 1990; Higashino, 1990b; Wallis, 1990; Wallis *et al.*, 1992; Yagi & Takeshita, 2002). These studies provide a solid basis against which our results can be compared. Another advantage of the Sambagawa sample is that chlorite and mica have been shown to contain a significant number of vacancies (Wang & Banno, 1987; Inui & Toriumi, 2002; De Andrade *et al.*, 2006). These vacancies result from the pyrophyllitic substitution ($\text{KAlSi}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}$) in mica and di/trioctahedral substitution ($(\text{Mg,Fe}^{2+})_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{20}$) in chlorite, whose extent can be used to constrain metamorphic *P*–*T* conditions using chlorite-mica multiequilibrium calculations.

The sample has an EW subhorizontal mineral lineation defined by chlorite-bearing pressure shadows around garnet and albite blasts. It is considered to have formed due to the EW shearing during or after the peak metamorphism (Toriumi & Masui, 1986; Hara *et al.*, 1990) resulting from a highly oblique convergence along the eastern margin of Eurasia. The thin section was cut parallel to the lineation, and perpendicular to the schistosity defined mainly by mica (Fig. 1). Graphite, and iron oxides are also present, in addition to phengite, chlorite, garnet, albite and quartz.

ANALYTICAL TECHNIQUE AND METHODS

X-ray mapping

The procedures and methods used to produce quantified chemical maps are presented in De Andrade *et al.* (2006). Eight WDS maps of X-ray intensities for Si, Al, Mg, Fe, Mn, Ca, K and Na were obtained with a CAMECA SX 100 microprobe on the selected part of the thin section shown in Fig. 1. In order to increase the number of collected photons and therefore to increase the analytical precision (inversely proportional to the square of collected photons), the X-ray maps were obtained at 100 nA beam intensity and 300 ms counting time on each pixel (5 μm diameter). The maps of photon intensities were then converted into maps of element concentration using point analyses as standards. Different statistical tests were made to establish the precision and reproducibility of the pixel analyses. Eight 512×256 pixel maps with a 5- μm step size and a 1 to 2 wt% uncertainty on all element concentrations were obtained in 15 h. Different pixel groups corresponding to the different minerals in the sample were automatically identified using a statistical clustering analysis based on the relative proportions of elements. Structural formulae were calculated assuming that all iron was ferrous for all groups on a 14, 11, 8 and 12 oxygen basis for chlorite, mica, albite and garnet, respectively. The maps of structural formulae were then filtered using stoichiometric criteria (see Vidal &

Parra, 2000; Vidal *et al.*, 2001; Parra *et al.*, 2005) to remove pixels corresponding to ‘bad analyses’, i.e. contaminated analyses for pixels overlapping grain boundaries, pixels in minor amounts that could not be attributed to any groups, or pixels with a too high analytical background. About 13% of the starting pixels were filtered out using stoichiometric criteria.

XANES Fe²⁺/Fe³⁺ mapping

One of the most powerful methods to determine the redox state or speciation of iron is XANES spectroscopy. For this study, measurements were performed on the beam line (ID24) of the synchrotron X-ray source of the ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, France), using an original setting described by Munoz *et al.* (2006). Due to the high X-ray absorption caused by the thickness of the glass sample holder (~1 mm), the data have been collected in the fluorescence mode using the so-called ‘Turbo-XAFS’ design. The effective spot size was about $10 \times 10 \mu\text{m}$ Full Width Half Maximum and the mapping area was $390 \times 180 \mu\text{m}$ (zone A, Fig. 2). About 3000 XANES spectra were collected at the iron *K*-edge (7112 eV) within 70 min (1.5 s per spectrum). Automatic procedures for data reduction and mapping reconstruction were developed using a Matlab package. The measurements were finally interpreted in terms of iron content, redox and speciation maps with a spatial resolution of 5 μm after two-dimensional (2D) deconvolution (Munoz *et al.*, 2006). For all spectra, the energy of the absorption edge was fitted with an arctangent function and Fe³⁺/Fe_{total} ratio was qualitatively estimated from the energy of the inflection point, which is shifted by ~4 eV towards the high energies with full oxidation of iron (Wilke *et al.*, 2001).

Chlorite-mica multi equilibrium calculations

The principle of the chlorite-mica-quartz multiequilibrium calculation has been presented in detail by Vidal & Parra (2000), and application to different HPLT metapelites examples can be found in Trotet *et al.* (2001), Vidal *et al.* (2001, 2005), Bosse *et al.* (2002), Parra *et al.* (2002b), Ganne *et al.* (2003), Rimmelé *et al.* (2004), Augier *et al.* (2005) and Willner (2005). In a system with *C* independent chemical components, the number of independent reactions (IR) that can be written for a given mineral assemblage described by EM end-members is given by $\text{IR} = \text{EM} - C$. If the minerals coexist in equilibrium, all independent reactions intersect at a single point in a *P*–*T* space, which corresponds to the equilibrium conditions. Chlorite and white mica are good candidates for the multiequilibrium approach because they present several substitutions that can be modelled with several end-members. Three main substitutions occur in chlorite: the FeMg_{–1} substitution, the Tschermak substitution ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}}\text{Si}_{-1}(\text{Mg,Fe})_{-1}$), and the di/trioctahedral substitution ($(\text{Mg,Fe}^{2+})_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{20}$).

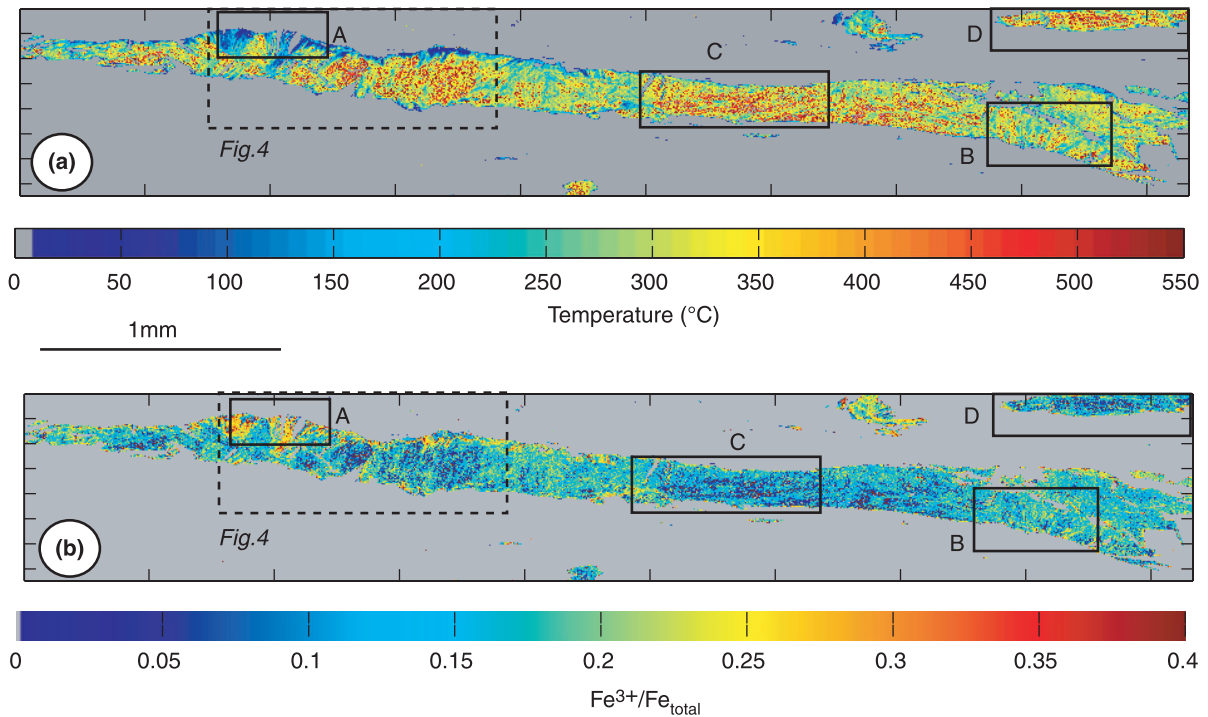
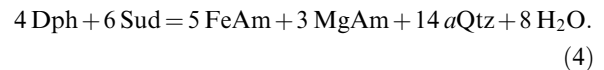
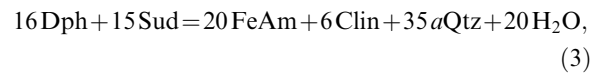


Fig. 2. Temperature (a) and proportion of Fe^{3+} relative to Fe total (b) maps calculated at 0.5 GPa, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ from the composition of chlorite, using equilibria (1)–(4) (see text). The observations in frames A to D are discussed in the text. The dashed line shows the zone discussed in Fig. 4.

These substitutions occur on six different crystallographic sites (two tetrahedral and four octahedral), with an ordering of Al^{VI} on M4 and Mg, Fe on M2 + M3. The vacancies are preferentially located on M1, which can also be occupied by Al, Mg and Fe (Vidal *et al.*, 2001, 2005). Six end-member compositions are required to represent the Tschermak, di/trioctahedral and FeMg_{-1} substitutions, and two additional end-members of intermediate composition $(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}(\text{Fe}, \text{Mg})^{\text{M1}}(\text{Fe}, \text{Mg})_4^{\text{M2+M3}}\text{Al}^{\text{M4}}\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ can be defined to take into account the possible ordering of Fe and Mg on M1 and (M2 + M3). Eight end-members are therefore needed to describe the possible range of compositions in the $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system, and a formalism involving at least one reciprocal solid solution. Due to the lack of experimental data on the stability of Fe-sudoite and on the possible ordering of Fe and Mg, it is however impossible to refine such a model yet. Therefore, we further used the model proposed by Vidal *et al.* (2001, 2005). Substitutions are modelled with the five end-members clinocllore (Clin), Fe- and Mg-amesite (FeAm and MgAm), daphnite (Daph) and Mg-sudoite (Sud) using site-mixing model with symmetric Margules parameters (W_{AlMg} , W_{AlFe} , W_{FeMg} and W_{MgAl}) and ideal inter-site interactions. Using these end-members, four reactions (two independent) can be written for chlorite-quartz-water assemblages:



The temperatures of equilibria (1)–(4) depend on the activity and therefore the proportions of the clinocllore, daphnite, sudoite and amesite end-members in chlorite. These temperatures can be calculated using the condition of thermodynamic equilibrium:

$$0 = \sum_j v_j \Delta_a G_j^{P,T} - RT \ln K, \quad (5)$$

where v_j is the stoichiometric reaction coefficient, $\Delta_a G_j^{P,T}$ is the apparent Gibbs free energy of formation (Berman, 1988) and K is the equilibrium constant, which can be written as:

$$K = \prod_j (a_{\text{ideal}} \gamma_m)_j^{v_j}, \quad (6)$$

Table 1. Per site molar fraction of cations in chlorite and mica (solid solution models from Vidal *et al.*, 2005 for chlorite and Parra *et al.*, 2002a for mica) used to compute Figs 8 and 9.

	T2		M1				(M2 + M3) ₄			M4	
	X _{Si}	X _{Al}	X _{Mg}	X _{Fe²⁺}	X _{Al}	X \square	X _{Mg}	X _{Fe²⁺}	X _{Al}	X _{Al}	X _{Fe²⁺}
Chlorite											
Fig. 8i,j: Chl _{230-260°C}	0.379	0.621	0.194	0.255	0.243	0.308	0.357	0.471	0.154	0.510	0.490
Fig. 8k: Chl _{280-300°C}	0.359	0.641	0.225	0.256	0.281	0.237	0.407	0.463	0.118	0.568	0.432
Figs 8a-h and 9a: Chl _{440-460°C}	0.353	0.647	0.263	0.369	0.295	0.073	0.395	0.553	0.037	0.864	0.136
Fig. 9b: Chl _{480-520°C}	0.344	0.656	0.256	0.365	0.311	0.068	0.392	0.558	0.034	0.862	0.138
	T2		(M1) ₂				M2 + M3			Interlayer	
	X _{Si}	X _{Al}	X _{Al}	X _{Mg}	X _{Fe²⁺}	X _{Fe³⁺}	X \square	X _{Mg}	X _{Fe²⁺}	X _K	X _{Na}
Diocahedral K-mica											
Fig. 8i: Bt-rich	0.586	0.414	0.731	0.101	0.049	0.118	0.886	0.058	0.028	0.842	0.042
Fig. 8a,e: Cel-rich	0.633	0.367	0.791	0.114	0.095	0	0.893	0.042	0.035	0.881	0.040
Fig. 8b,f: Pg-rich	0.606	0.394	0.809	0.101	0.090	0	0.883	0.048	0.043	0.841	0.077
Fig. 8c,g: Prl-rich	0.638	0.362	0.814	0.102	0.084	0	0.905	0.052	0.043	0.790	0.034
Fig. 8d,h: Mus-rich	0.617	0.383	0.804	0.105	0.091	0	0.876	0.053	0.046	0.849	0.044
Fig. 8j: open square in Fig. 7b	<i>0.575</i>	<i>0.425</i>	<i>0.845</i>	<i>0.108</i>	<i>0.043</i>	n.d.	<i>0.919</i>	<i>0.057</i>	<i>0.023</i>	<i>0.940</i>	<i>0.050</i>
Fig. 8k: grey square in Fig. 7b	<i>0.569</i>	<i>0.431</i>	<i>0.848</i>	<i>0.104</i>	<i>0.045</i>	n.d.	<i>0.904</i>	<i>0.067</i>	<i>0.029</i>	<i>0.879</i>	<i>0.09</i>
Garnet	X _{Ca}	X _{Mg}	X _{Fe}	X _{Mn}							
Figs 8e-h and 9	0.305	0.031	0.628	0.074							

Italics: compositions calculated by energy minimizing of late mica in equilibrium with late chlorite (Fig. 8b). n.d.: not determined.

where a_{ideal} is the ideal part of the activity and γ_m is the activity coefficient, accounting for non-ideal contributions to the activity:

$$(a_{\text{ideal}})_j = \prod_s \prod_m \left(\frac{n_s}{r_m} X_m \right)^{r_m}, \quad (7)$$

where n_s is the multiplicity of s sites, r_m and X_m are the number and the mole fraction of m cations on the s sites. The values of n_s , r_m and X_m are indicated in Table 1 for the different chlorite end-members used in the following. For the symmetric interactions assumed in this study (see below), γ_m is computed from:

$$n_s RT \ln \gamma_m = \sum W_{Gij} X_i X_j \left(\frac{Q_m}{X_m} - 1 \right), \quad (8)$$

where $W_{Gij} = [WH - T \times WS + (P - 1) \times WV]_{ij}$ is the Margules parameter and Q_m is the number of i , j subscripts that are equal to m (0 or 1).

As is the case for other phyllosilicates, the substitution of Al^{3+} for Fe^{3+} also occurs in chlorite, although it is generally neglected because it is difficult to distinguish Fe^{2+} and Fe^{3+} with the microprobe. The presence of Fe^{3+} will affect the activity of chlorite end-members. A simultaneous estimation of Fe^{3+} in chlorite and equilibrium temperature for the Chl-Qtz-H₂O assemblage can be done at given pressure and $a_{\text{H}_2\text{O}}$ using a criterion based on the convergence of equilibria (1)–(4). In the following, the Margules parameters reported in Vidal *et al.* (2005) were used except $WH \square_{\text{Mg}}$ that was increased from 5 to 10 kJ to better reproduce the clinohlore-sudoite solvus as observed in natural rocks.

In diocahedral mica, two additional substitutions occur: the Na-K and pyrophyllitic substitution ($\text{KAl-Si}_{-1}\square_{-1}$, Merino & Ransom, 1982; Wang & Banno, 1987; Guidotti & Sassi, 1998; Leoni *et al.*, 1998; Agard

et al., 2001; Bousquet *et al.*, 2002; Parra *et al.*, 2002a). These substitutions can be modelled with seven end-members: Mg- and Fe-celadonite (Cel), muscovite (Mus), pyrophyllite (Prl), phlogopite (Phl), annite (An) and paragonite (Pg). The diocahedral mica model used in the following is from Parra *et al.* (2002a). It is a five-site ([T1]₂ and [T2]₂, [M1], [M2, M3]₂ and an interlayer site [A]) mixing model with symmetric Margules parameters W_{AlMg} , W_{AlFe} on M1 and $W_{\square_{\text{K}}}$, $W_{\square_{\text{Na}}}$ on A, and asymmetric W_{KNa} and W_{NaK} on A. In the following calculations, the phlogopite and annite end-members were omitted because the Fe-Mg- \square interactions on M2 were not constrained by Parra *et al.* (2002a).

With the five chlorite and four diocahedral mica end-members defined above, 64 reactions (five independent) can be written in the system Si-Al-Fe-Mg-K for a paragenesis comprising mica, chlorite and quartz in the presence of water. The P - T conditions of equilibrium can be calculated using Eqs (5)–(8) for observed compositions. The end-member standard state thermodynamic properties and solid solution models used in the following for all phases except chlorite and mica are from the database associated with the TWEEQU 1.02 software (Berman, 1991).

RESULTS AND DISCUSSION

Mapping of chlorite formation temperature and oxidation state of iron

Temperatures and Fe^{3+} contents are calculated at an average pressure of 0.5 GPa and $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ by successive iterations of Fe^{3+} until convergence of the four

chlorite-quartz-H₂O equilibria (1)–(4) to within ± 50 °C. If convergence was not achieved for $\text{Fe}^{3+} < 0.45 \times \text{Fe}_{\text{total}}$, the corresponding pixel was removed from both the temperature and Fe^{3+} maps. Varying the pressure conditions from 0.2 to 0.8 GPa (peak pressure conditions after Enami *et al.*, 1994) results in a ± 50 °C variation in the calculated temperatures, depending on the curvature of equilibria (1), (3) and (4) at high pressure (composition dependent). Figure 2a,b shows high-resolution maps of temperature and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ in chlorite occurring in the crystallization tail (lower part of Fig. 1).

The first observation is the lack of simple or regular temperature evolution from one end to the opposite end of the crystallization tail, although the lowest temperatures and highest Fe^{3+} contents are more abundant in the distal part (opposite to the albite porphyroblast). Higher temperature chlorite zones with low Fe^{3+} contents alternate with lower temperature zones and higher Fe^{3+} contents. Late fractures perpendicular to the elongation axis of the tail are filled by very low temperature chlorite (< 250 °C) showing $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ up to 0.4. The temperature and Fe^{3+} variations in the vicinity of these fractures are very sharp (see zone A, Fig. 2), which is consistent with the assumption that during P – T variations, previous (higher temperature) chlorite does not reequilibrate by lattice diffusion. A detailed inspection of Fig. 2 shows that the fractures filled by lower temperature chlorite occur everywhere along the crystallization tail (see zones A and B, Fig. 2). The tail did not grow from one extremity only, but by a crack seal mechanism, under brittle conditions. However, high temperature chlorite (~ 500 °C) elongated parallel to the long axis of the tail can be seen in zone C of Fig. 2. This indicates that the extensive deformation responsible for the fracturing of high temperature chlorite at brittle conditions was already active at 500 °C. Another interesting observation is the temperature zoning observed in the chlorite aggregate in zone D of Fig. 2: high temperatures are calculated from the composition of chlorite in the core of the aggregate, and lower temperatures are calculated from the rims, which is consistent with growth zoning. These observations indicate that low- T chlorite is younger than the high- T chlorite. Therefore, the prograde part of the P – T path is not recorded by chlorite. The crystallization tail as well as the other chlorite aggregates showing a temperature zoning grew during a temperature decrease resulting from exhumation.

Evolution of the oxidation state of iron in chlorite with exhumation

In order to test the results of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ calculations, comparison was made with the energies of the absorption edge of iron measured by XANES spectroscopy (Munoz *et al.*, 2006) on the same part of the thin section (enlargement of zone A in Fig. 2a). The pre-

dicted $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ values and measured energies (proportional to $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$) are reported in Fig. 3b,a, respectively. The number of pixels in both maps is different because $\sim 15\%$ of the initial pixels were removed from the calculated Fe^{3+} map. These include pixels whose composition could not be expressed as a linear combination of the chlorite end-members (possible mixing with other phases) or compositions for which convergence of equilibria (1)–(4) could not be achieved. The qualitative agreement between the predicted and the measured values is nevertheless good. A quantitative comparison is more difficult because 1s-4s electronic transitions possibly contribute to the absorption edge of iron (Shulman *et al.*, 1976; Berry *et al.*, 2003). However, a preliminary analysis of pre-edge features (i.e. 1s-3d electronic transition) following the method proposed by Wilke *et al.* (2001) showed that a variation of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ from 0.05 to > 0.5 is associated to a shift of the absorption edge energies from 7121 to 7125 eV (Munoz *et al.*, 2006). These values must be confirmed with a careful calibration of the pre-edge centroid using standard compounds of known $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio, but they are in the range of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio predicted from ther-

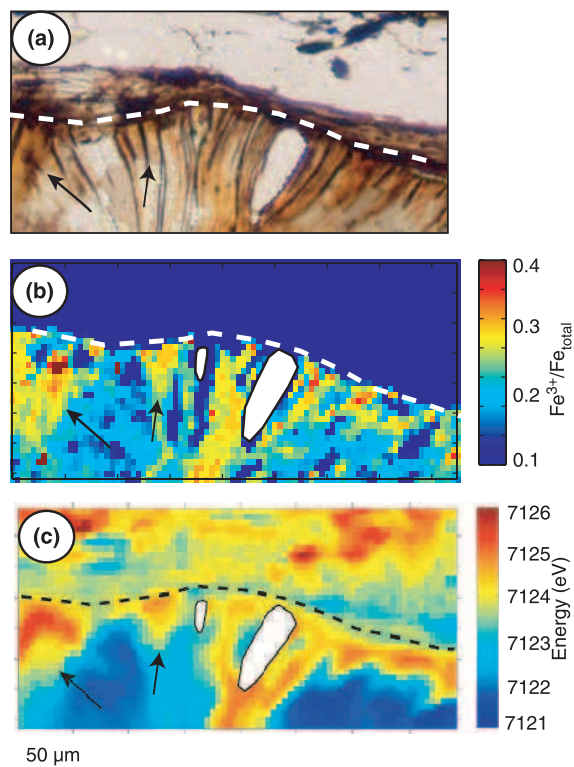


Fig. 3. Comparison of (a) optical microscope image of the zone A in Fig. 2b with calculated $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ map (b) and map of iron K-edge energy derived from arctangent fits of the XANES spectra (c). The dashed line shows the outer border of the chlorite crystallization tail.

modynamic considerations. This comparison suggests that reliable Fe^{3+} concentrations in chlorite are calculated. It lends credence to the thermodynamic model and approach, and demonstrates that the map of mineral composition obtained from the transformation of the qualitative X-ray measurements is precise enough for thermodynamic applications. However, a word of caution is necessary, because the lowest-temperature chlorite richest in Fe^{3+} is also that with the highest CaO (up to 0.04 a.p.f.u.). This might be indicative of an interlayering of chlorite with small amounts of clay or a mixing with carbonates crystallizing during a late CaO-rich fluid weathering (Goto *et al.*, 2002).

Comparison of Fig. 2a,b shows that there is a correlation between the calculated Fe^{3+} content and temperature. Most medium and high temperature chlorite contain <10% Fe^{3+} , which is consistent with the low $f\text{O}_2$ conditions imposed by the presence of graphite, whereas high Fe^{3+} contents are predicted for the low temperature chlorite. The highest $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio is obtained for very low-temperature chlorite (200 °C) crystallizing in the late fractures, in zone A of Fig. 2. Therefore, it is possible that the redox conditions became more oxidizing during exhumation of the rock sample, which might result from a progressive opening of the rock to fluid infiltration, probably of meteoritic origin when the sample returned to the surface.

Spatial resolution of the temperature and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ maps, and comparison with optical microscope observation

The interpretation of chlorite temperature and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ maps is dependent on (i) sharp and significant variations of chlorite compositions (outside analytical uncertainties, see De Andrade *et al.*, 2006) occur along the crystallization trail, and (ii) our thermodynamic approach allows translating these chemical variations into temperature and oxidation state variations with a sufficient accuracy. This last point is of critical importance, and requires estimates of the temperature and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ uncertainties calculated on each pixel. This calculation is not easy, because the temperature and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ uncertainties partly depend on the unknown uncertainties associated with the chlorite thermodynamic models and data. An alternative way to estimate the relative precision and spatial resolution of our results is to compare the calculated maps with independent information. This was carried out in Fig. 3, which shows that the predicted $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ is in good agreement with independent XANES measurements and with the colour of chlorite in transmitted light at the <50 μm scale. Another example is provided in Fig. 4, which shows a comparison of optical microscope micrograph (a), MgO concentration from De Andrade *et al.* (2006) (b), temperature (c) and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ maps (d). Several grain boundaries outlined by the dashed lines in Fig. 4a can be identified in

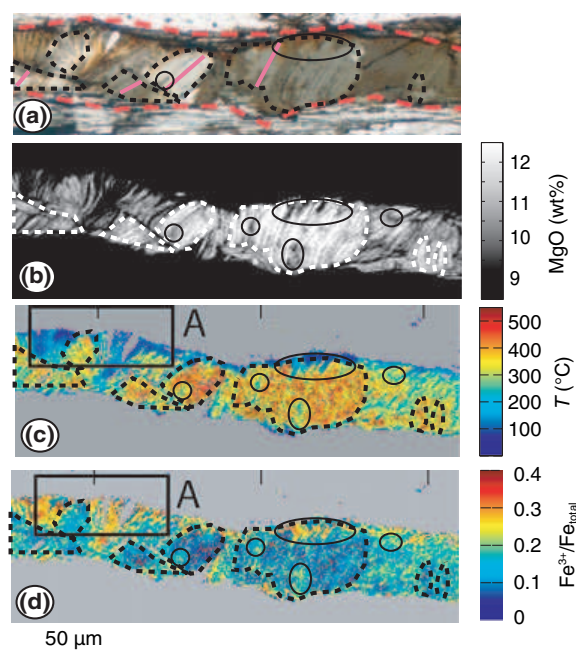


Fig. 4. Comparison of optical microscope image (a) with Mg concentration (b), temperature (c) and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ (d) maps for the zone outlined by the dashed line in Fig. 2. Box A is the zone shown in Fig. 3. The dashed lines are grain boundaries identified optically from the colour and/or the orientation of chlorite fibres (parallel to the red lines in each grain). The circles show compositional heterogeneities (Mg depleted compositions) in the different grains, which lead to lower calculated temperature and higher ferric content.

the transmitted light image from the colour or orientation of chlorite (red lines in Fig. 4a). The same boundaries are visible in the MgO concentration map, and are associated with sharp variations of chlorite composition. Other oxides such as SiO_2 and Al_2O_3 also show similar sharp variations at the 50 μm scale. The temperature and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ maps (Fig. 4c–d) show that the grains identified from the optical observation (Fig. 4a) are, on average, high-temperature chlorite with low Fe^{3+} contents. However, the temperatures calculated in each grain are not homogeneous. This might be due to calculation problems (accuracy of the method, errors in the thermodynamic data and models) or to the crystallization of new chlorite fibres within the grains resulting in partial reequilibration during the down temperature path. The second interpretation is favoured, because the temperature variations are always associated with local variations in MgO contents of chlorite (indicated by the arrows in Fig. 4). Some of these compositional variations correlate with clear changes of colour in Fig. 4a and cannot be considered as artefacts. This is the case along the upper limit of the middle grain in Fig. 4a, where brownish chlorite occurs. Chlorite of this colour crystallized at low temperature (Fig. 4c). It is MgO

depleted (Fig. 4b) and shows a high ferric iron content (Fig. 4d). Therefore, the apparently noisy distribution of temperature and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ within each grain in Fig. 4b,c is partly explained by very local ($<50\ \mu\text{m}$ scale) variations of major elements such as Mg, those variations being consistent with independent optical observation. All grains outlined in Fig. 4 crystallized at $\sim 500\ ^\circ\text{C}$ and were initially a single aggregate. This aggregate was broken into smaller grains that were moved apart during subsequent (extensive) deformation ($<400\ ^\circ\text{C}$). The present day orientation of chlorite fibres indicates rotation of the smaller grains during deformation. New chlorite crystallized between the grains and in fractures during subsequent deformation at lower temperature. New chlorite also crystallized to a lower extent within the grains, which is responsible for the $<50\ \mu\text{m}$ spatial heterogeneity of the calculated temperatures and ferric iron content.

Evidence for the discontinuity of deformation

On Fig. 5a, the distribution of chlorite pixels is plotted as a function of temperature. Two main populations centred at 550 and 300 $^\circ\text{C}$ can be identified, with a possible minor population centred at 200 $^\circ\text{C}$. The highest temperature is $\sim 100\ ^\circ\text{C}$ higher than the peak temperature conditions estimated by Enami *et al.* (1994) for the same unit. However, it is emphasized that the calculated temperatures are maximum values obtained for minimum estimated Fe^{3+} contents. A small increase in Fe^{3+} leads to a rapid decrease of temperature for the high- T chlorite, so that an average temperature centred at 450–470 $^\circ\text{C}$ is obtained when imposing a $\text{Fe}^{3+} = 5\% \text{ Fe}_{\text{total}}$ in all high- T chlorite (Fig. 5b). On Fig. 6, the calculated temperatures are plotted against the tetrahedral aluminium content. Also plotted in Fig. 6 are the results of three empirical chlorite thermometers from Cathelineau & Nieva (1985), Cathelineau (1988) and Hillier & Velde (1992), which are based on linear relations between temperature and Al^{IV} . These thermometers and our results show an increase of Al^{IV} with temperature for the low- T chlorite below $\sim 400\ ^\circ\text{C}$. Above 400 $^\circ\text{C}$, there is a clear divergence between the temperatures derived with the empirical thermometers and thermodynamic calculations, with the latter showing a decrease of Al^{IV} with temperature over a range between 450 and 550 $^\circ\text{C}$.

The results from thermodynamic calculation show it is possible to have the same Al^{IV} at different temperature, which is not possible with the empirical thermometers. As a result, the maximum chlorite temperature calculated with the empirical thermometers is $\sim 400\ ^\circ\text{C}$, which is similar to the estimates of Enami *et al.* (1994). However, the empirical geothermometers were calibrated using low- T and low- P chlorite only, and they neglect the role of Fe/Mg variations as well as Fe^{3+} contents. Therefore, the apparent 'better' agreement of the maximum temperature with previous estimates derived in the present

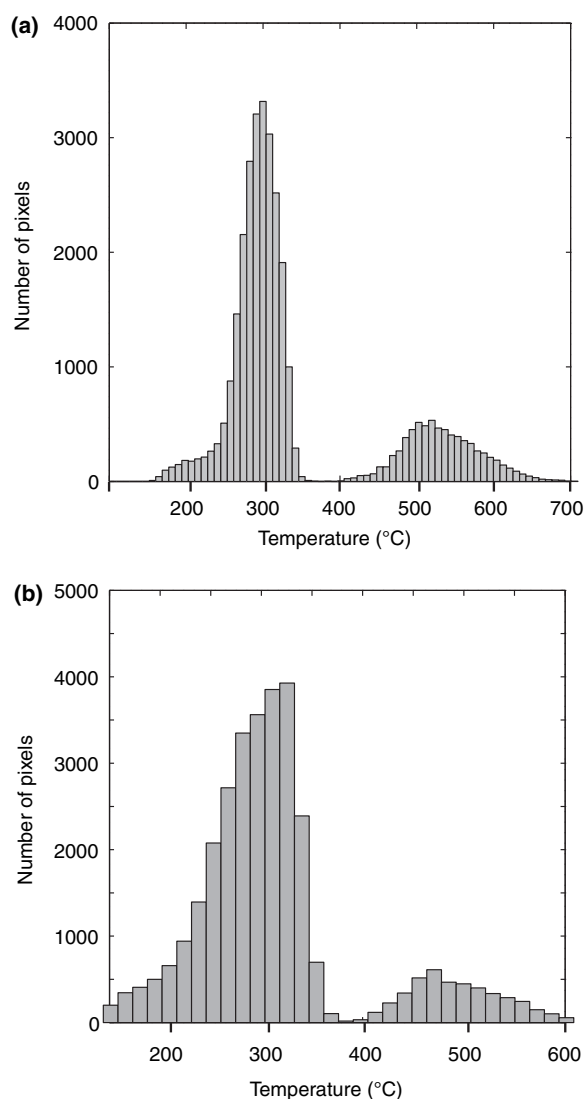


Fig. 5. Distribution of pixels as a function of temperature calculated at 0.5 GPa for the chlorite occurring in Fig. 2. The temperatures were calculated in panel a assuming a minimum amount of Fe^{3+} in chlorite. In panel b, the high temperatures obtained in panel a (above 475 $^\circ\text{C}$) were recalculated by assuming $\text{Fe}^{3+} = 0.05 \times \text{Fe}_{\text{total}}$.

study should not be considered as a proof of their validity where the values are beyond the P – T range at which they were calibrated. More important than the exact peak temperature value is the multi-modal distribution of temperature depicted on Fig. 5. This distribution might be due to a strong increase of exhumation rate at $\sim 450\ ^\circ\text{C}$, and a decrease at $\sim 350\ ^\circ\text{C}$, so that minerals did not have time to form in significant amount in the 350–450 $^\circ\text{C}$ range of temperature. However, the features in Figs 2–4 suggest that the different chlorite temperatures are correlated with the microstructures resulting from deformation.

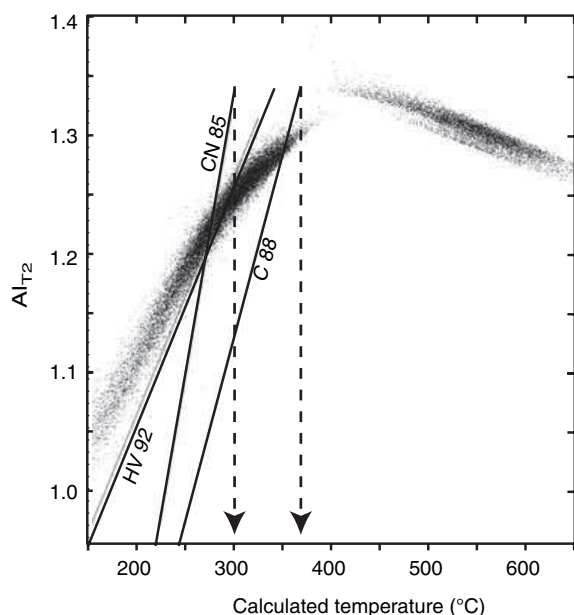


Fig. 6. Plot of calculated (0.5 GPa) temperature of chlorite (Fe^{3+} minimum = 0) occurring in Fig. 2 v. tetrahedral aluminium content. For comparison, the temperatures calculated from the empirical thermometers from Cathelineau & Nieva (1985) (CN 85), Cathelineau (1988) (C 88) and Hillier & Velde (1992) (HV 92) are also shown (straight lines). The maximum temperatures predicted by these geothermometers are shown by the dashed arrows (300–360 °C).

For instance, in Fig. 2a, temperature below 350 °C correspond to chlorite filling late fractures. Thus, the number of <350 °C pixels is proportional to the integrated area (amount and size) of fractures, which is proportional to the magnitude of finite deformation at brittle conditions. The same reasoning can be made for the higher- T pixels. It follows that the number of pixels possibly depends on the magnitude of deformation at a given temperature. According to this interpretation, we conclude that the finite deformation at 300 °C was the most important in magnitude, and that the small number of pixels in the 350–425 °C range is more likely due to a decrease in deformation than to an increase of exhumation rate. The multi-modal distribution of temperature depicted on Fig. 5 might therefore be indicative of the discontinuous nature of deformation.

The mica: toward a spatially continuous P - T -deformation map and peak pressure conditions

Equilibrium criteria and clustering of chlorite and mica pixels

The previous results were calculated at a fixed pressure of 0.5 GPa and are restricted to chlorite. A better resolution of the P - T estimates is required to produce a complete and spatially continuous P - T -deformation map, and eventually to better constrain the P - T path of the studied sample. This can be done by considering

K-dioctahedral mica and garnet along with chlorite. A first difficulty is to identify the chlorite-mica \pm garnet grains that are in thermodynamic equilibrium. In the past, it has been suggested that only minerals in contact and devoid of feature of reactions should be used (Vidal & Parra, 2000; Trotet *et al.*, 2001; Parra *et al.*, 2002b; Rimmelé *et al.*, 2004). However, the criterion of proximity is probably not relevant in the case of strongly deformed samples. A less ambiguous criterion is based on the degree of convergence of all calculated equilibria in a P - T diagram. If it is assumed that the thermodynamic data are perfect, a maximum possible scatter (MPS) resulting from analytical uncertainties can be calculated using a Monte-Carlo approach, and compared with the scatter observed for a given chlorite-mica pair (Vidal & Parra, 2000; Rimmelé *et al.*, 2004). For a given chlorite-mica pair, minerals are considered to be out of thermodynamic equilibrium if the observed scatter is larger than the MPS. However, in the present case of P - T mapping, several thousand pixels of chlorite and mica were analysed and for simple reasons of time, it was not possible to test all possible combinations of pixels and to compare the calculated scatter with the MPS. In order to overcome this difficulty, groups of chlorite and mica pixels were identified that present similar compositions, and which are involved in the same microstructures.

Three temperature groups of chlorite are easily identified from the most abundant temperatures depicted on Fig. 5 at ~450, 300 and 220 °C. Defining mica groups was more difficult. First, screening of structural formulae calculated with the assumption that $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}_{\text{total}}$ showed that mica always contains more Mg than Fe, except for a small group of pixels that also show high contents in trioctahedral (Bt) end-members (Fig. 7). Interestingly, the pixels with these peculiar compositions occur within shear bands crosscutting pre-existing aggregates of older micas that form the main schistosity. As will be discussed later and shown in Fig. 10, these shear bands can be followed in the mica-bearing matrix, on both sides but also within the chlorite crystallization tail. It follows that there are two chemical and one structural criteria to identify a particular group of pixels corresponding to late mica crystallizing during deformation. No other structural criteria could be found for the remaining mica pixels, and no clear compositional trend consistent with the microstructure could be evidenced. Four mica groups were thus arbitrarily defined using compositional criteria: they correspond to pyrophyllite-, paragonite-, celadonite- and muscovite-rich compositions (see Fig. 7).

P - T constrains using chlorite-mica equilibrium and complete P - T - d map of the sample

The molar fraction of magnesium ($X_{\text{Mg}} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$) in chlorite and mica except for the late mica (Bt-rich) is relatively constant. On the assumption

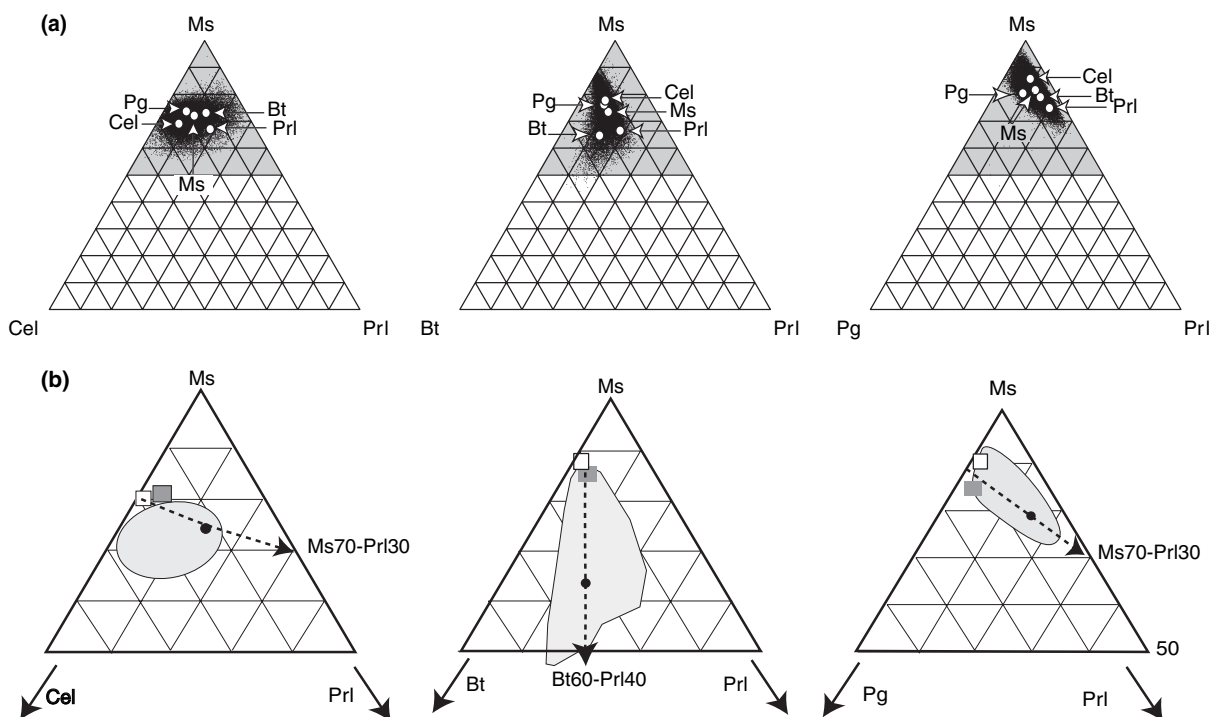


Fig. 7. Compositions (all Fe as Fe^{2+}) of dioctahedral K-mica occurring in the zone corresponding to Fig. 2 plotted in different end-member ternaries. Cel: (Mg,Fe)celadonite, Prl: Pyrophyllite, Bt: (Fe,Mg)biotite, Pg: paragonite, Ms: muscovite. (a) The compositions of the different mica groups used to compute Fig. 8 and listed in Table 1 are indicated by open circles. (b) Enlargement of the gray area in panel a. The average composition of the late Bt-rich mica group is shown by the black point. The squares show the calculated compositions (Table 1) of low-temperature mica in equilibrium with the $\text{Chl}_{230-260}^{\circ\text{C}}$ chlorite group at 232°C , 0.47 GPa (open square) and $\text{Chl}_{280-300}^{\circ\text{C}}$ at 284°C , 0.62 GPa (grey square). The dashed arrows show the change of composition resulting from a possible mixing of the calculated composition of late mica (squares) with clay.

that all iron in mica is ferrous, the Fe/Mg partitioning between chlorite and mica ($\ln Kd = (\text{Mg}/\text{Fe}^{2+})_{\text{mica}}/(\text{Mg}/\text{Fe}^{2+})_{\text{chl}}$) is always positive (0.5 ± 0.05), except when using the late mica ($\ln Kd = -0.1 \pm 0.05$). Various literature data indicate that $\ln Kd$ decreases with temperature from about 1 to 0.3 with increasing temperature from ~ 350 to 500°C (see e.g. Vidal & Parra, 2000). Therefore, realistic $\ln Kd$ are obtained for all mica compositions calculated with $\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}$, except for the late ones. For this particular group, it is possible to increase $\ln Kd_{\text{chlorite-mica}}$ from -0.1 to 1 if it is assumed that $\sim 65\%$ of Fe is ferric. This proportion is very high but not unrealistic. Guidotti & Yates (1994) showed that even in low redox parageneses, $\sim 50\%$ of the Fe in muscovite is Fe^{3+} . Moreover, an increase of Fe^{3+} in late mica is consistent with the same increase inferred for late chlorite (see above).

The P - T locations of the 64 chlorite-mica equilibria were calculated for all possible combinations of the chlorite and mica groups defined above. The lowest scatters were obtained when combining the high temperature chlorite compositions with all mica except the late ones. Examples of calculations conducted with the average compositions of the 440 – 460°C chlorite

(Fig. 5 and Table 1) and four mica compositions are reported in Fig. 8. The calculated pressures range from 0.8 to 1.2 GPa . The uncertainties on calculated pressures and temperature are difficult to assess because of the unknown uncertainties on the individual thermodynamic parameters, but it is believed to be approximately $\pm 50^{\circ}\text{C}$ and 0.2 GPa . Using the additional almandine (Alm) and pyrope (Prp) end-members of garnet (thermodynamic data from Berman, 1991), 399 equilibria can be written for the $\text{Chl-mica-Gt-Qtz-H}_2\text{O}$ paragenesis. The garnet in the sample shows normal zoning identical to that described by Inui & Toriumi (2002), with abrupt increase and then decrease of Mn at the outer rim interpreted as an overgrowth feature. The near peak- T conditions were computed using the rim garnet composition just inside the thin overgrowth (Table 1). It can be seen on Fig. 8e–h that the addition of garnet leads to an increase of the scatter between equilibria, but not of the average P - T values. The equilibria showing the most important deviation from the average P - T conditions are pressure dependent. They involve sudoite, which has a very low activity in HT-chlorite, and pyrope. Therefore, a slight variation of chlorite composition has a significant impact on the

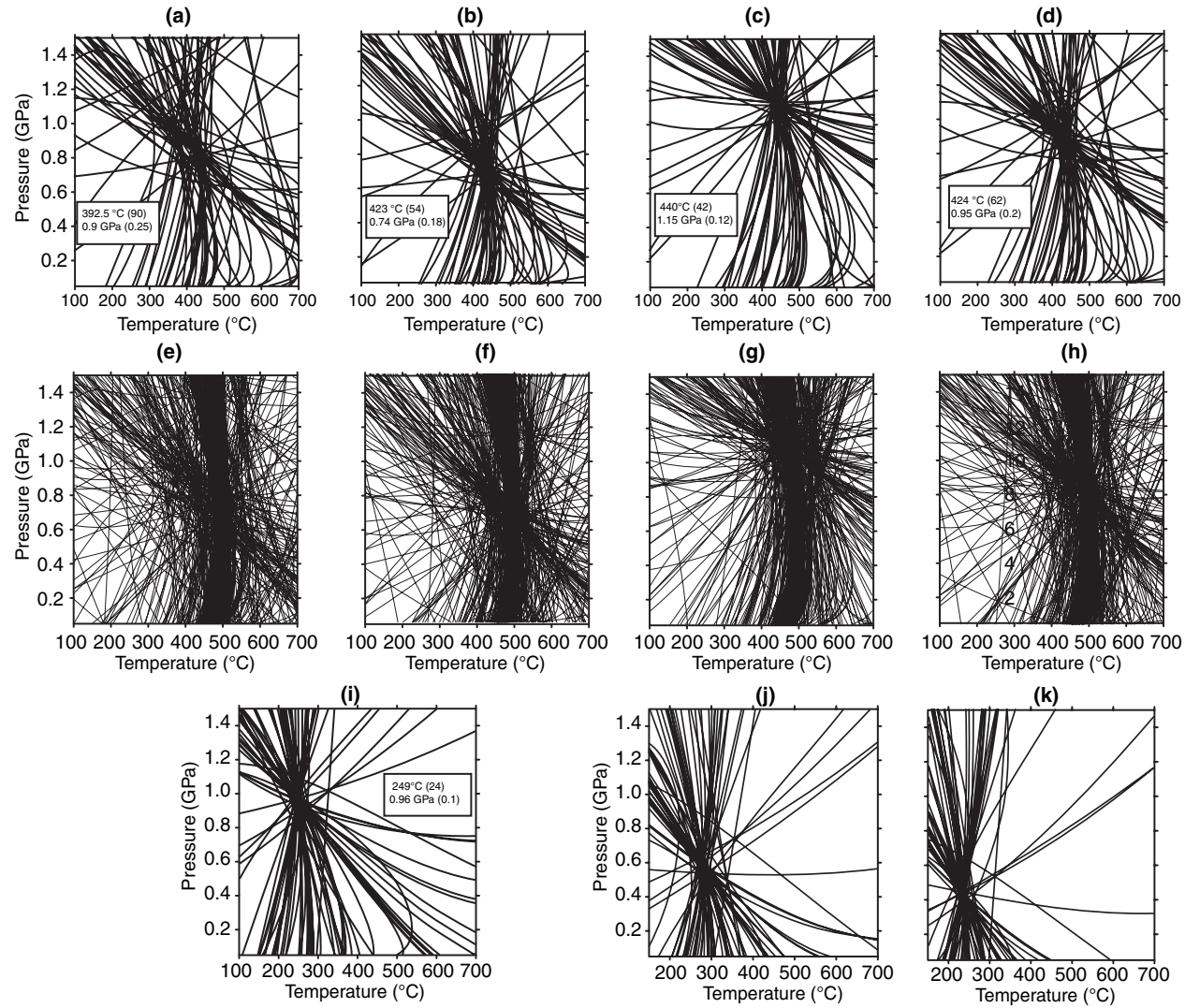


Fig. 8. Results of Chl₄₄₀₋₄₆₀ °C-mica-Qtz-H₂O (a-d) + Grt (e-h) and Chl₂₃₀₋₂₆₀ °C-late mica-Qtz-H₂O (i) multiequilibrium calculations. The results obtained with mica compositions predicted by energy minimizing and Chl₂₃₀₋₂₆₀ °C or Chl₂₈₀₋₃₀₀ °C are shown in panels j and k, respectively. The compositions of Chl and Grt in panels a-h are constant, and that of mica correspond to the (Mg,Fe)celadonite-rich (a and d), Pg-rich (b and e), Prl-rich (c and f) and Mus-rich (d and h) compositions, respectively. The average $P-T$ values and the standard deviations (in parenthesis) calculated from the 64 equilibria in panels a-d and i are indicated on the figures. The compositions used for the calculations are listed in Table 1.

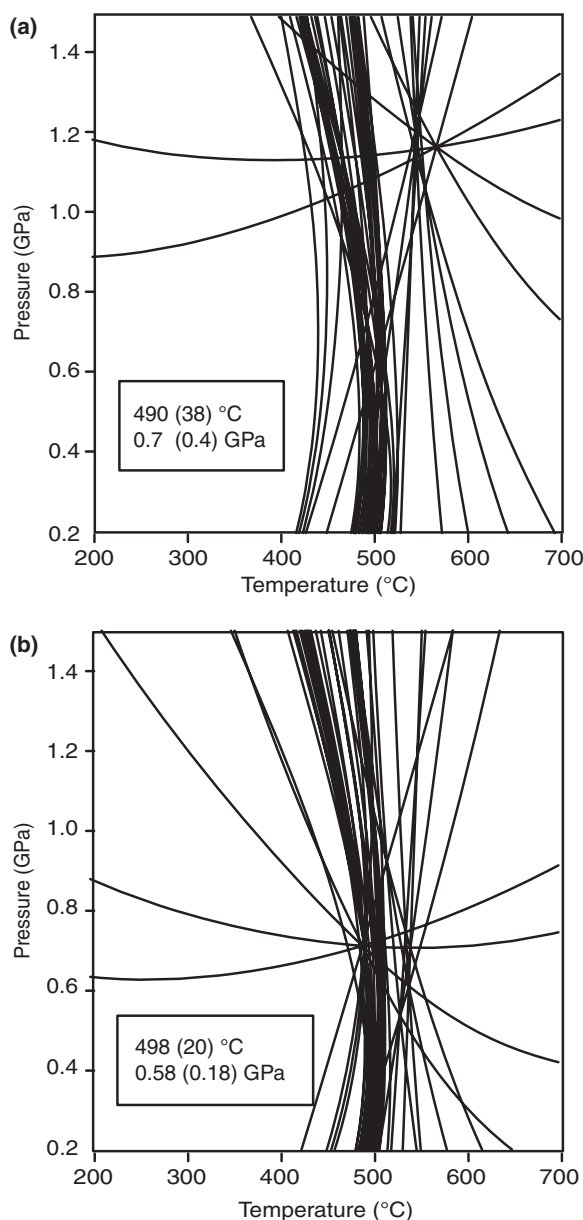


Fig. 9. Multiequilibrium calculation for Chl-Gt-Qtz-H₂O assemblages with two different high temperature chlorite compositions corresponding to the 440–460 °C (a) and 480–520 °C (b) groups in Fig. 5b. The average *P*–*T* values and the standard deviations (in parenthesis) are indicated on the figures. The compositions used for the calculation are listed in Table 1.

scatter (but not on the average *P*–*T*). This is evidenced on Fig. 9, where two calculations conducted with the average 440–460 °C and 480–520 °C chlorite compositions and the same garnet rim composition are shown (Table 1). However, the temperature conditions with garnet are always well constrained at ~500 °C, in reasonable agreement with the results obtained with

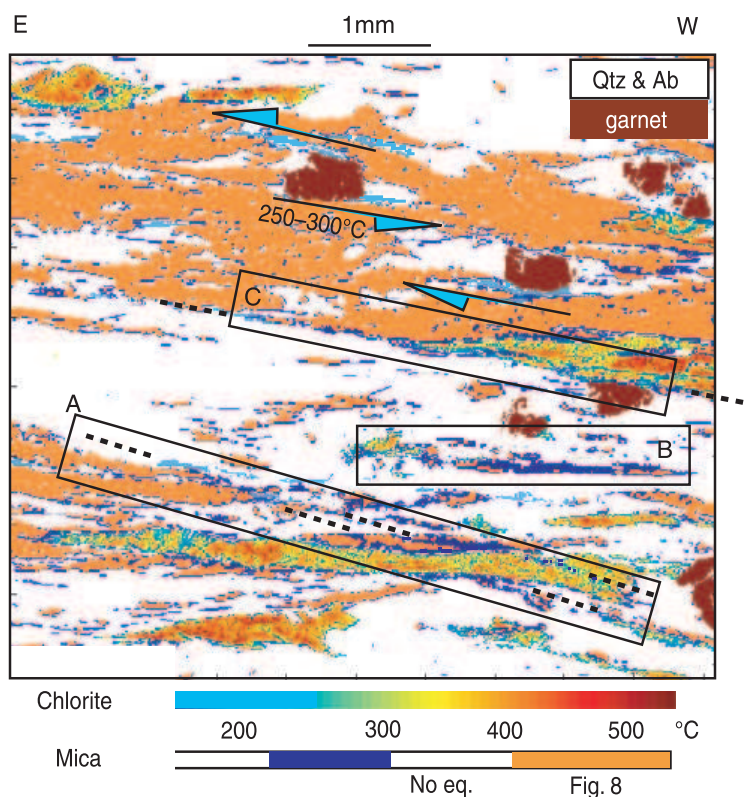
out garnet (Fig. 8a–d). The rim of garnet was therefore stable with the HT chlorite groups and all micas (except the LT ones), at peak pressure and temperature conditions (~1 GPa and 500 °C). The composition of most mica did not change significantly during exhumation, and it is likely that the different mica groups proposed above do not correspond to different mica generations.

For the late mica group, a good convergence of all equilibria at ~230–260 °C is obtained when using the low-*T* chlorite compositions, and assuming that late mica have high Fe³⁺ contents (up to 65% Fe_{total}, see above). However, the calculated pressure conditions are ~0.9 GPa (Fig. 8i), which suggests an almost isobaric cooling at constant depth. Such high pressures at low temperature seem unrealistic and contrast with previous studies that proposed a clockwise *P*–*T* path. The use of low-temperature pixel analyses instead of average analyses does not improve the situation. The calculated pressures are constrained by equilibria involving the pyrophyllite and/or the Mg- and Fe-celadonite end-members on their high-pressure side. Therefore, the high pressure conditions calculated for the late mica result from high Fe- and Mg-celadonite as well as pyrophyllite activities. A possible explanation for these apparently high activities is a mixing of mica with illite or clay, which can be stable at temperature below 250 °C. Such a mixing might be the reason for the trend towards 40% Prl–60% Bt observed in the Ms–Prl–Bt ternary (Fig. 7b). The compositions of mica in equilibrium with the Chl_{230–260} °C and Chl_{280–300} °C at <0.6 GPa (Fig. 8j,k) have been calculated using an energy-minimizing approach. These calculated compositions are different from that of late mica measured with the microprobe (Fig. 7 and Table 1). The predicted compositions (squares in Fig. 7b) are closer to ideal muscovite and they are almost devoid of Prl component. Using these calculated compositions, it is found that the composition of clay possibly interlayered with late mica is (Si_{3.3}Al_{1.7})[Al(Mg,Fe)_{1.5}]K_{0.7}O₁₀(OH)₂·*n*H₂O, i.e. the observed composition of Bt- and Prl-rich late micas (black point on Fig. 7b) can be expressed as a linear combination of the calculated clay and mica compositions.

Careful characterization of the low-*T* mica using either *in situ* micro-XRD and/or TEM is required to confirm this hypothesis. However, whatever the reason for the calculated high pressure conditions, it remains very likely that the mica occurring within the small shear bands crystallized during a late deformation event, probably at <350 °C.

A complete *P*–*T*-deformation map of a wider part of the thin section that includes the chlorite crystallization tail and the garnet is shown in Fig. 10. Small asymmetric crystallization tails filled with chlorite crystallized at ~250 °C are observed on one or both sides of the garnet (upper part of the map) and can be followed in the matrix made of mica. These observations suggest con-

Fig. 10. Low scale and resolution temperature map. Garnet is brown, albite and quartz white. All micas except the late trioctahedral and Fe-rich ones are in equilibrium with 425–500 °C chlorite (Fig. 8) and appear in orange. The low-temperature (<275 °C) chlorite and the trioctahedral and Fe-rich mica appear in light and deep blue, respectively. Minute shear bands (parallel to the dashed lines) contain low-temperature micas and/or chlorite (e.g. in field A, on both sides and within the chlorite tail). Zone B shows an extensive recrystallization of low temperature mica embedded in quartz at low temperature. Zone C shows a recrystallization of both chlorite and mica in contact with quartz at low temperature, and at the rims of a flattened pre-existing chlorite aggregate. The blue arrows indicate the direction of growth of small 250–300 °C chlorite tails around garnet. The opposite sense of growth are compatible with pure shear (coaxial) deformation.



jugate EW shearing indicated by the blue arrows resulted from perpendicular pure shear at 250–350 °C, and led to the formation of the low-*T* chlorite group. In the mica matrix, this low-*T* deformation is localized in shear bands a few micrometres in width and up to several millilitre long containing the late mica defined above (in deep blue on Fig. 10) ± low-*T* chlorite (light blue). These shear bands can be followed from one end to the other end of the field A in Fig. 10. They crosscut pre-existing aggregates made of older mica in contact with the chlorite crystallization tail and can be followed within the chlorite tail itself and on its other side. In field C, similar shear bands are responsible for a flattening of pre-existing chlorite aggregate rims parallel to the schistosity, with low-*T* chlorite ± mica present at their rims. Low-*T* phyllosilicates also grew at the contact between quartz and the matrix made of older mica. The localization of deformation and the reequilibration of mica composition at low temperature can also be seen in the middle portion of the map, where new late mica is surrounded by quartz (field B).

These observations suggest that E–W shearing was already active at 0.1 GPa, 500 °C, which corresponds to the peak temperature (and probably pressure) conditions, at reduced redox conditions. The intensity of deformation decreased with decrease in temperature to ~350–400 °C. At this temperature, a second main deformation event corresponding to a further E–W

stretching occurred and was still active below 250 °C and more oxidizing conditions, possibly as the result of fluid percolation. These conclusions are consistent with the observations of Yagi & Takeshita (2002).

CONCLUSIONS

The procedure described by De Andrade *et al.* (2006) to derive maps of structural formulae from qualitative X-ray maps gives results with a sufficient accuracy for thermodynamic purposes. In contrast to the assumption of Inui & Toriumi (2004), a first observation is that the compositions of phyllosilicates do not reequilibrate significantly by lattice diffusion with variation in the *P*–*T* conditions. This lack of compositional homogenization allows the local variations of composition to be translated into variations of *P*–*T*–redox conditions.

The preliminary results reported in this study show that *P*–*T*–*d*-Fe²⁺/Fe³⁺ maps can be calculated and used as a basis for interpreting the microstructures observed in thin sections of low- to middle-grade metapelites. The scale at which *P*–*T* data can be obtained is now close to the scale of observation of structural geologists. A close link between deformation and mineral reaction is therefore possible at the microscopic scale, even for rocks composed mainly of chlorite, mica and quartz. The approach used here

must now be checked with other natural examples, but it already seems that it might offer new tools for discussing the modalities of deformation (rate, structural level, etc.) and their controls on mineral evolution.

Apart from its potential use for constraining metamorphic histories of samples devoid of low-variance assemblages, the enormous advantage of the mapping approach is that a relative chronology of the different mineral compositions can be inferred. It results that minerals that are the most likely to be in equilibrium can be identified prior to any calculation. This is an important point because two minerals in thermodynamic equilibrium and in contact at a given time will not stay in contact indefinitely after deformation. It implies that the chances of finding stable mineral assemblages in contact decreases as deformation progresses. The other parameter responsible of the spatial heterogeneity of phase chemistry is the cation availability in the system. Metapelites typically exhibit zones of weakness in the form of shear bands or schistosity planes. These planar structures create an interconnected network for fluids in the whole system. In consequence, material transport can be significant along these pathways thus leading to new mineral growth, as P - T conditions change, at widely spaced locations in a rock. Therefore the size of a particular equilibrium domain for a given P - T stage in the evolution is not immediately apparent but, with the technique developed here, it is possible to identify and visualize these different domains.

Another advantage of the mapping approach is that it might help to identify possible problems with mineral thermodynamics. For instance, the results presented in this study question the validity of at least our mica solid solution models at very low temperature (< 300 °C), because the calculated pressure conditions are clearly too high. A possible explanation is the presence of undetected clay minerals. This hypothesis must be checked by either *in situ* X-ray, or eventually by TEM. If such a mixing is not confirmed, the mica solid solution model will be improved, and the mapping approach will provide a support for further refining of the thermodynamic models.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the CNRS-INSU (Dyeti) and Emergence programs. The manuscript was substantially improved by the reviews of T.J. Dempster and M.L. Williams and the editorial work of D. Robinson.

REFERENCES

- Agard, P., Vidal, O. & Goffé, B. 2001. Interlayer and Si content of phengites in HP-LT carpholite-bearing metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, **19**, 479–495.
- Arkai, P., Faryad, S. W., Vidal, O. & Balogh, K. 2003. Very low-grade metamorphism of sedimentary rocks of the Meliata Unit, Western Carpathians, Slovakia; implications of phyllosilicate characteristics. *International Journal of Earth Sciences*, **92**, 68–85.
- Augier, R., Agard, P., Monie, P., Jolivet, L., Robin, C. & Booth-Rea, G. 2005. Exhumation, doming and slab retreat in the Betic Cordillera (SE Spain): in-situ $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages and P - T - d - t paths for the Nevado-Filabride complex. *Journal of Metamorphic Geology*, **23**, 357–381.
- Banno, S. & Sakai, C. 1989. Geology and metamorphic evolution of the Sambagawa metamorphic belt, Japan. In: *The Evolution of Metamorphic Belts, Special Publication 43* (eds Daly, J.S., Cliff, R.A. & Yardley, B.W.D.), pp. 419–532. Geological Society, London.
- Banno, S., Sakai, C. & Higashino, T. 1986. Pressure-temperature trajectory of the Sambagawa metamorphism deduced from garnet zoning. *Lithos*, **19**, 51–63.
- Berman, R. G. 1988. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O - K_2O - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - H_2O - CO_2 . *Journal of Petrology*, **29**, 445–522.
- Berman, R. G. 1991. Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique, with petrological applications. *Canadian Mineralogist*, **29**, 833–855.
- Berry, A. J., O'Neill, H. St. C., Jayasuriya, K. D., Campbell, S. J. & Foran, G. J. 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*, **88**, 967–977.
- Bosse, V., Ballèvre, M. & Vidal, O. 2002. The garnet isograd in the blueschist-facies metapelites of the Ile de Groix (Armorican Massif, France): a record of ductile thrusting during exhumation. *Journal of Petrology*, **43**, 485–510.
- Bousquet, R., Goffé, B., Vidal, O., Oberhänsli, R. & Patriat, M. 2002. The tectono-metamorphic history of the Valaisian domain from the Western to the Central Alps: New constraints for the evolution of the Alps. *Geological Society of America Bulletin*, **114**, 207–225.
- Cathelineau, M., 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, **23**, 471–485.
- Cathelineau, M. & Nieva, D., 1985. A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **91**, 235–244.
- De Andrade, V., Vidal, O. & Lewin, E. 2006. Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples. *Journal of Metamorphic Geology*, doi: 10.1111/j.1525-1314.2006.00660.x.
- Enami, M. 1998. P - T path of Sambagawa prograde metamorphism deduced from grossular zoning of garnet. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 97–106.
- Enami, M., Wallis, S. R. & Banno, S. 1994. Paragenesis of sodic pyroxene-bearing quartz schists: implications for the P - T history of the Sambagawa belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **116**, 182–198.
- Faure, M. 1985. Microtectonic evidence for eastward ductile shear in the Jurassic orogens of SW Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, **7**, 175–186.
- Ganne, J., Bussy, F. & Vidal, O. 2003. Multi-stage garnet in the internal Briançonnais basement (Ambin massif, Savoy): new petrological constraints on the blueschist-facies metamorphism in the Western Alps and tectonic implications. *Journal of Petrology*, **44**, 1281–1308.
- Goto, A., Banno, S., Higashino, T. & Sakai, S. 2002. Occurrence of calcite in Sanbagawa pelitic schists: implications for formation of garnet, rutile, oligoclase, biotite and hornblende. *Journal of Metamorphic Geology*, **20**, 255–262.
- Guidotti, C. V. & Sassi, F. P. 1998. Miscellaneous isomorphous substitutions in Na-K micas: a review, with special emphasis to metamorphic micas. *Rendiconti Lincei: Scienze Fisiche e Naturali*, **9**, 57–78.
- Guidotti, C. V. & Yates, M. G. 1994. Petrogenetic implications of the Fe^{3+} content of muscovite in pelitic schists. *American Mineralogist*, **79**, 793–795.

- Hara, H., Hide, K., Takuda, K., Tsukuda, E., Tokuda, M. & Shioda, T. 1977. Tectonic movement in the Sambagawa Belt. In: *The Sambagawa Belt* (ed. H. Hide), pp. 307–330. Hiroshima University Press, Japan.
- Hara, I., Shiota, T., Hide, K. *et al.* 1990. Nappe structure of the Sambagawa belt. *Journal of Metamorphic Geology*, **8**, 441–456.
- Higashino, T. 1990a. The higher grade metamorphic zonation of the Sambagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, **8**, 413–423.
- Higashino, T. 1990b. Metamorphic zones of the Sambagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*, **96**, 703–708.
- Hillier, S. & Velde, B. 1992. Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Minerals*, **26**, 146–168.
- Inui, M. & Toriumi, M. 2002. Prograde pressure-temperature paths in the pelitic schists of the Sambagawa metamorphic belt, SW Japan. *Journal of metamorphic Geology*, **20**, 563–580.
- Inui, M. & Toriumi, M. 2004. A theoretical study on the formation of growth zoning in garnet consuming chlorite. *Journal of Petrology*, **45**, 1369–1392.
- Leoni, L., Sartori, F. & Tamponi, M. 1998. Compositional variation in K-white micas and chlorites coexisting in Al-saturated metapelites under late diagenetic to low-grade metamorphic conditions (Internal Liguride Units, Northern Apennines, Italy). *European Journal of Mineralogy*, **10**, 1321–1339.
- Merino, E. & Ransom, B. 1982. Free energies of formation of illite solid solutions and their compositional dependence. *Clays and Clay Minerals*, **30**, 29–39.
- Munoz, M., de Andrade, V., Vidal, O., Lewin, E., Pascarelli, S. & Susisi, J. 2006. X-ray absorption micro-mapping of iron redox and speciation in chlorite. *G-cube*, in press.
- Parra, T., Vidal, O. & Agard, P. 2002a. A thermodynamic model for Fe-Mg dioctahedral K-white micas using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **143**, 706–732.
- Parra, T., Vidal, O. & Jolivet, L. 2002b. Relation between the intensity of deformation and retrogression in blueschist metapelites of Tinos Island (Greece) evidenced by chlorite-mica local equilibria. *Lithos*, **63**, 41–66.
- Parra, T., Vidal, O. & Theye, T. 2005. Experimental data on the Tschermak substitution in Fe-chlorites. *American Mineralogist*, **90**, 359–370.
- Rimmelé, G., Parra, T., Goffé, B., Oberhänsli, R., Jolivet, L. & Candan, O., 2004. Exhumation paths of high pressure-low temperature rocks from the Lycian Nappes and the Menderes Massif (SW Turkey): a multi-equilibrium approach. *Journal of Petrology*, **46**, 641–669. doi: 10.1093/petrology/egh092.
- Shulman, R. G., Yafet, Y., Eisenberger, P. & Blumberg, W. E. 1976. Observation and interpretation of x-ray absorption edges of iron compounds and proteins. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **73**, 1384–1388.
- Toriumi, M. & Masui, M. 1986. Strain patterns in the Sambagawa and Ryoke paired metamorphic belts, Japan. *Geological Society of America Memoir*, **164**, 387–394.
- Trotet, F., Vidal, O. & Jolivet, L. 2001. Exhumation of Syros and Sifnos metamorphic rocks (Cyclades, Greece); new constraints on the P–T paths. *European Journal of Mineralogy*, **13**, 901–920.
- Vidal, O. & Parra, T. 2000. Exhumation paths of high pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phenigite assemblages. *Geological Journal*, **35**, 139–161.
- Vidal, O., Parra, T. & Trotet, F. 2001. A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100–600 °C, 1–25 kbar range. *American Journal of Science*, **6**, 557–592.
- Vidal, O., Parra, T. & Vieillard, P. 2005. Experimental data on the Tschermak solid solution in Fe-chlorites: application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*, **90**, 359–370.
- Wallis, S. R. 1990. The timing of folding and stretching in the Sambagawa belt: the Asemigawa region, central Shikoku. *Journal of the Geological Society of Japan*, **96**, 345–352.
- Wallis, S. R. 1998. Exhuming the Sambagawa metamorphic belt; the importance of tectonic discontinuities. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 83–95.
- Wallis, S. R., Banno, S. & Radvanec, M. 1992. Kinematics, structure and relationship to metamorphism of the east-west flow in the Sambagawa belt, southwest Japan. *The Island Arc*, **1**, 176–185.
- Wang, G. F. & Banno, S. 1987. Non-stoichiometry of interlayer cations in micas from low- to middle grade metamorphic rocks in the Ryoke and the Sambagawa belts, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **97**, 313–319.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, G. E. & Martin, F. 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: an Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, **86**, 714–730.
- Willner, A. P. 2005. Pressure-temperature evolution of a Late Palaeozoic paired metamorphic belt in North-Central Chile (34°–35°30'S). *Journal of Petrology*, **46**, 1805–1833.
- Yagi, K. & Takeshita, T. 2002. Regional variation in exhumation and strain rate of the high-pressure Sambagawa metamorphic rocks in central Shikoku, southwest Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, **7**, 633–647.

Received 5 January 2006; revision accepted 27 June 2006.

3.2. Calculs automatiques des conditions P-T d'équilibres

Posséder un grand nombre de données est un avantage mais il se pose le problème de savoir comment les manipuler. Nous possédons sur l'image de haute résolution respectivement 33363 et 29901 analyses de Chl et de Phg. Dans l'article précédant, nous utilisons des moyennes de composition chimique faites sur des groupes de pixels créés à l'aide de critères structuraux et chimiques. L'information chimique 2D est alors discrétisée. On passe ainsi de 30000 analyses par phase à moins d'une dizaine. Grâce à cette réduction du volume des données, la technique des multi-équilibres est alors simple d'utilisation. Cependant, la création de ces groupes est délicate. Nous avons tout d'abord utilisé notre script Matlab « clusterKmeans » pour obtenir des groupes de manière statistique au sein d'une même phase. Les variations chimiques étant très fines, le résultat est alors très sensible au choix des centroïdes de départ (cf. Partie I, §2.1.4). Nous avons alors réalisé ces groupes de manière subjective en se basant sur les structures minéralogiques soulignées par la chimie. Au final, on obtient quelques conditions d'équilibre permettant de tracer un chemin P-T.

Une autre alternative à la discrétisation des données est de tester de manière automatique et « aveugle » un maximum de paires Chl-Phg. Nous avons alors créé un script calculant automatiquement les optimums P-T de couples d'analyses après les avoir sélectionnés de manière homogène sur l'ensemble de l'image. 100 Chl ont été testées avec 100 Phg. Cela représente 10 000 calculs d'optimums P-T réalisés en une dizaine d'heures. Les couples présentant un ΔG supérieur à 22 kJ (critère d'équilibre fixé à partir de la méthode de Monte Carlo, Partie I §4) pour leurs conditions P - T optimales sont ensuite éliminés. Les résultats confirment ce qui a été mis en évidence dans l'article, seules les Chl appartenant à la population de haute T centrée sur 475 °C s'équilibrent avec l'ensemble des Phg de l'image excepté celles montrant un XPhl élevé et un XMg atypique. Nous avons alors réitéré les calculs sur 100 Chl et 100 Phg sélectionnées respectivement parmi les Chl de haute T et les Phg montrant un XMg classique (fig. 33(1)). Les résultats varient entre 7 et 12 kbar pour la P et entre 400 °C et 550 °C pour la T (fig. 32). Le nuage de points montre une dispersion importante. Il est nécessaire de le visualiser à l'aide de courbes de densité relative pour mettre en évidence une légère tendance verticale que l'on peut assimiler à une décompression adiabatique. La distorsion des courbes de densité vers les hautes T dessine une deuxième tendance. Elle est due à l'effet cumulé du bruit analytique et de la sensibilité des réactions

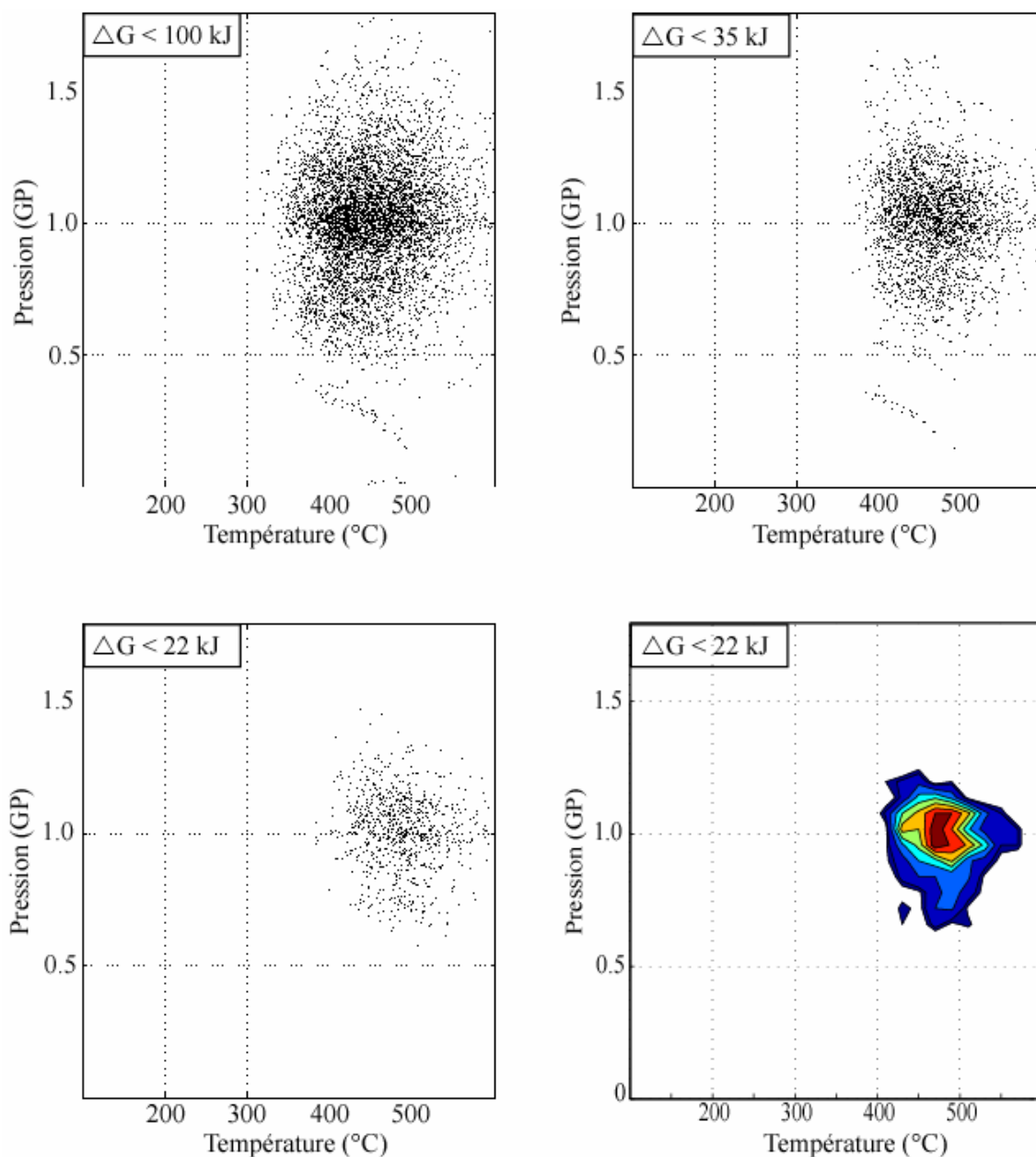


Figure 32 : calculs automatiques des conditions d'équilibres pour des couples Chl-Phg réalisés à partir des cartes de composition de l'échantillon de Sambagawa. 100 analyses réparties de manière homogène ont été sélectionnées pour les Phg. En revanche, les 100 Chl sélectionnées appartiennent à la population de plus haute T. Cela représente 10 000 calculs d'optimums P-T pour ces 100*100 paires de Chl-Phg. On filtre ensuite les résultats sur un critère de ΔG minimum fixé à 22 kJ après les tests de propagation d'erreur par la méthode de Monte Carlo (Partie I §4). Les résultats s'échelonnent entre 1.2 et 0.8 GP pour des T avoisinant les 475°C. La représentation en courbes de densité relative souligne une tendance malgré l'importante dispersion des résultats.

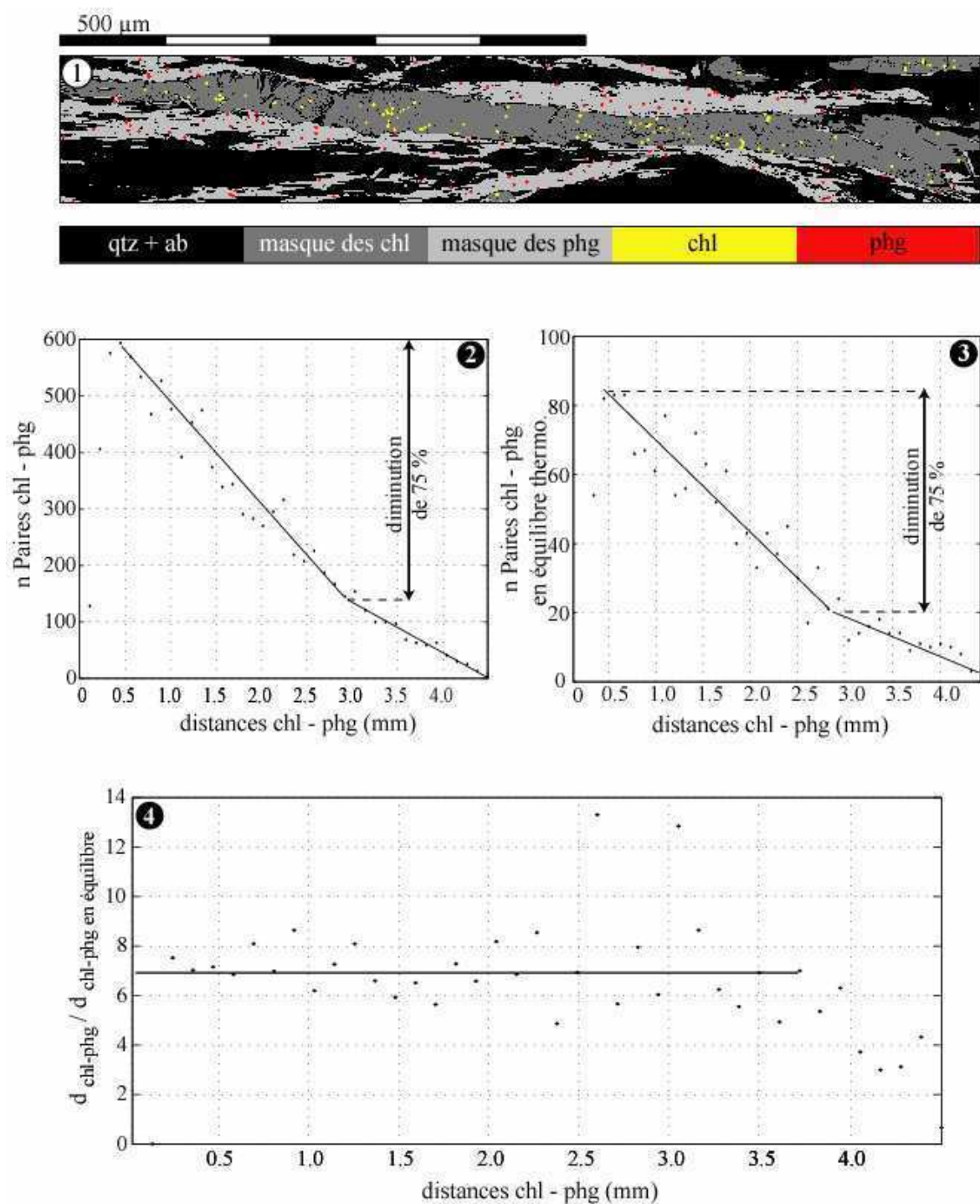


Figure 33 : (1) représentation des pixels de chl et de phg sélectionnés pour le calcul automatique des équilibres thermodynamiques. (2) Maximums des barres de l'histogramme des distances entre toutes les paires chl- phg de l'image. (3) Maximums des barres de l'histogramme des distances entre les paires chl- phg en équilibre thermodynamique. (4) Rapport des maximums des barres des histogrammes (2) et (3).

d'équilibre pour certaines gammes de composition. Les Chl de plus hautes T présentent une faible proportion du pôle pur Sud. Une faible diminution de la quantité de Sud engendrée par une analyse pas assez précise augmente les T estimées de manière significative. Cette tendance est donc un artefact. Malgré l'importante dispersion des estimations P-T, la tendance révélée par le diagramme de densité montre qu'il existe une bonne correspondance entre les résultats P-T obtenus de manière automatique ou après discrétisation du système chimique, ce qui tend à valider les deux méthodes.

Un autre point intéressant concerne les distances entre les analyses de Chl et de Phg en équilibre. Elles sont représentées sous la forme d'un histogramme (fig. 33(3)). Cette représentation graphique est inhabituelle car les barres des histogrammes ne sont pas visibles. Le but est de mieux mettre en valeur les pentes des deux histogrammes. On observe une décroissance du nombre d'équilibres en fonction de la distance entre les paires. Cette décroissance observée est une conséquence de la géométrie de l'image, qui est un rectangle de rapport longueur sur largeur élevé. L'histogramme de la figure 33(2) représente la totalité des distances des paires Chl-Phg (y compris celles n'étant pas à l'équilibre). On voit que plus la longueur des distances entre deux paires se rapproche de la longueur du rectangle, plus le nombre de paires diminue. Cette diminution est constante jusqu'aux distances d'équilibre de 2.8 mm. On note que la diminution relative des paires Chl – Phg est la même pour les deux histogrammes, avec une diminution du nombre de paires de 75 % à 2.8 mm. Le rapport entre les deux est donc constant (fig. 33(4)). A cette échelle, **on ne peut donc pas mettre en évidence de « distance d'équilibre »**. Il existe deux possibilités pour expliquer la non corrélation entre les distances d'équilibre et les distances géographiques :

1- Les minéraux de Chl et de Phg sont en contact ou distant de quelques μm au moment de leur cristallisation. La déformation liée à l'exhumation modifie sans cesse la géométrie de la roche. De ce fait, les minéraux en contact à un instant donné s'éloignent de plus en plus les uns des autres avec le temps, brouillant ainsi la lecture de ces distances d'équilibre thermodynamique. Dans cet exemple, les calculs ont été réalisés uniquement sur les Chl les plus anciennes. La probabilité que les distances d'équilibre aient été modifiées est d'autant plus grande.

2- Il est indéniable que la déformation change la géométrie des métapélites. Cependant, l'ensemble de la roche n'est pas modifié de manière homogène. Certaines zones sont plus abritées que d'autres de la déformation. Par exemple, les bandes de cisaillement focalisent la déformation, les minéraux glissent le long des plans de schistosité alors que les ombres de

pression de part et d'autre des porphyroblastes sont plus épargnées. Il n'est donc pas évident que toutes les distances des minéraux à l'équilibre thermodynamique aient été significativement modifiées. Dans ce cas, le fait que les histogrammes ne mettent pas en valeur de distance d'équilibre peut signifier que l'échelle d'observation est trop petite pour les observer. Les minéraux n'ont pas besoin d'être en contact pour cristalliser à l'équilibre. Ils sont interconnectés par **les plans de cisaillement et de schistosité jouant le rôle de vecteurs de transport très efficaces**. Les cations sont disponibles pour la cristallisation des minéraux dans l'ensemble de la zone imagée.

L'observation de la carte des équilibres Chl-Phg (fig. 34) apporte des éléments de réponse. Les minéraux les plus tardifs qui ont cristallisés aux plus basses T (couleurs bleues) ont logiquement été moins déformés que les autres. S'il existe des distances d'équilibre entre les Chl et les Phg, c'est à partir des minéraux les plus récents qu'elles pourraient être mises en évidence. L'article Vidal *et al.* précédant montre que la cristallisation des phases de basses T est liée essentiellement aux structures de déformation. La majorité des Chl et des Phg froides cristallisent respectivement dans les fractures à l'extrémité de la queue de cristallisation et dans deux bandes de cisaillement. Par contre, il n'y a pas particulièrement d'évidence de contacts importants ou de courtes distances entre les Chl et les Phg froides. En conclusion, sur la base de ces observations, une faible distance entre deux minéraux cristallisant à l'équilibre thermodynamique ne semble pas être nécessaire.

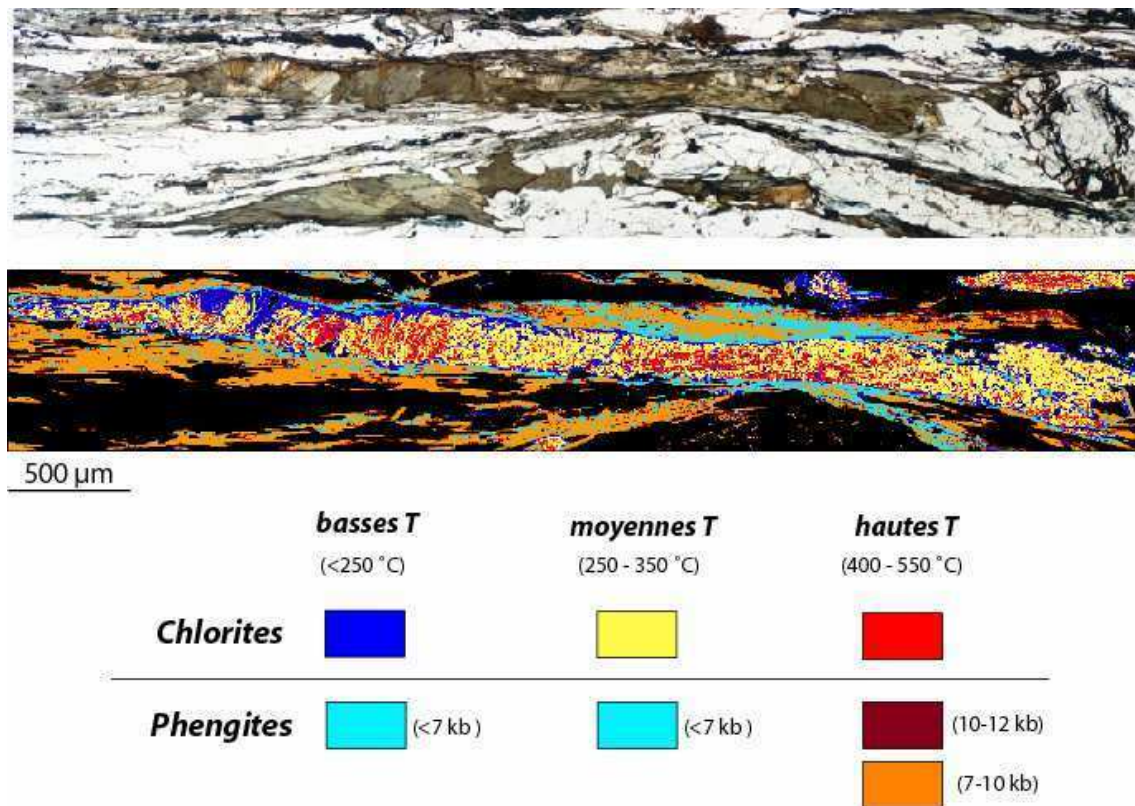


Figure 34 : carte discrétisée des conditions P-T d'équilibres pour les chlorites et les phengites.

4. Etude de la zone relique de Haute Pression Basse Température de la chaîne Calédonienne sur l'île du Spitzberg.

En Juillet 2004, j'ai participé à une mission géologique de terrain au Spitzberg dirigée par Loïc Labrousse, (chercheur au laboratoire de tectonique de Paris VI) et financée par l'Institut Français de Recherche dans les Territoires Polaires (IFRTP / IPEV). Le but de cette mission était d'étudier la seule zone métamorphique de haute pression basse température schiste bleu et élogitique héritée de l'orogène Calédonienne au Spitzberg. Nous avons affiné la carte géologique, effectué une étude approfondie de la déformation et récolté des échantillons pour l'étude minéralogique. L'intérêt pour la thèse de cette étude exhaustive de terrain est de mettre en évidence l'apport que peuvent avoir les images RX sur un travail de pétrologie classique. De plus, ces roches métamorphiques sont de beaux objets d'étude. Elles présentent des minéralogies riches que ce soit dans les metabasites ou les métapélites. La déformation semble relativement claire, ce qui facilite l'interprétation des relations chimie / structures. De plus, elles ont subi un métamorphisme de relativement basse T (<600°C). Nous avons vu lors des exemples précédant qu'à ces T, les minéraux des roches ne se rééquilibrent pas ou peu. Les roches du Spitzberg ont alors gardé en mémoire une histoire P-T que nous avons pu déchiffrer en partie. Pour finir, le fait de pouvoir reconstruire une partie de l'exhumation d'une formation à partir d'un échantillon avec nos méthodes est dans ce cas d'autant plus intéressant que la plupart des affleurements sont recouverts par les glaciers, limitant ainsi les possibilités d'échantillonnage.

4.1. Cadre géologique

Le Spitzberg, île principale de l'archipel du Svalbard, forme une prolongation vers le nord de la ceinture des Calédonides comprenant les îles britanniques, la Norvège et le Groenland. Les plus vieilles roches du Spitzberg sont situées au niveau de Motalafjella au sud ouest de la terre d'Oscar II. Elles appartiennent à la formation appelée Vestgötabreen ou encore Hecla Hoek (fig. 35). Leur âge s'étale sur une gamme de temps allant du Précambrien au Silurien inférieur (Harland, 1965). Ces roches font partie des rares schistes bleus connus des Calédonides actuellement. Cette formation est surmontée de manière discordante par des flyschs, des

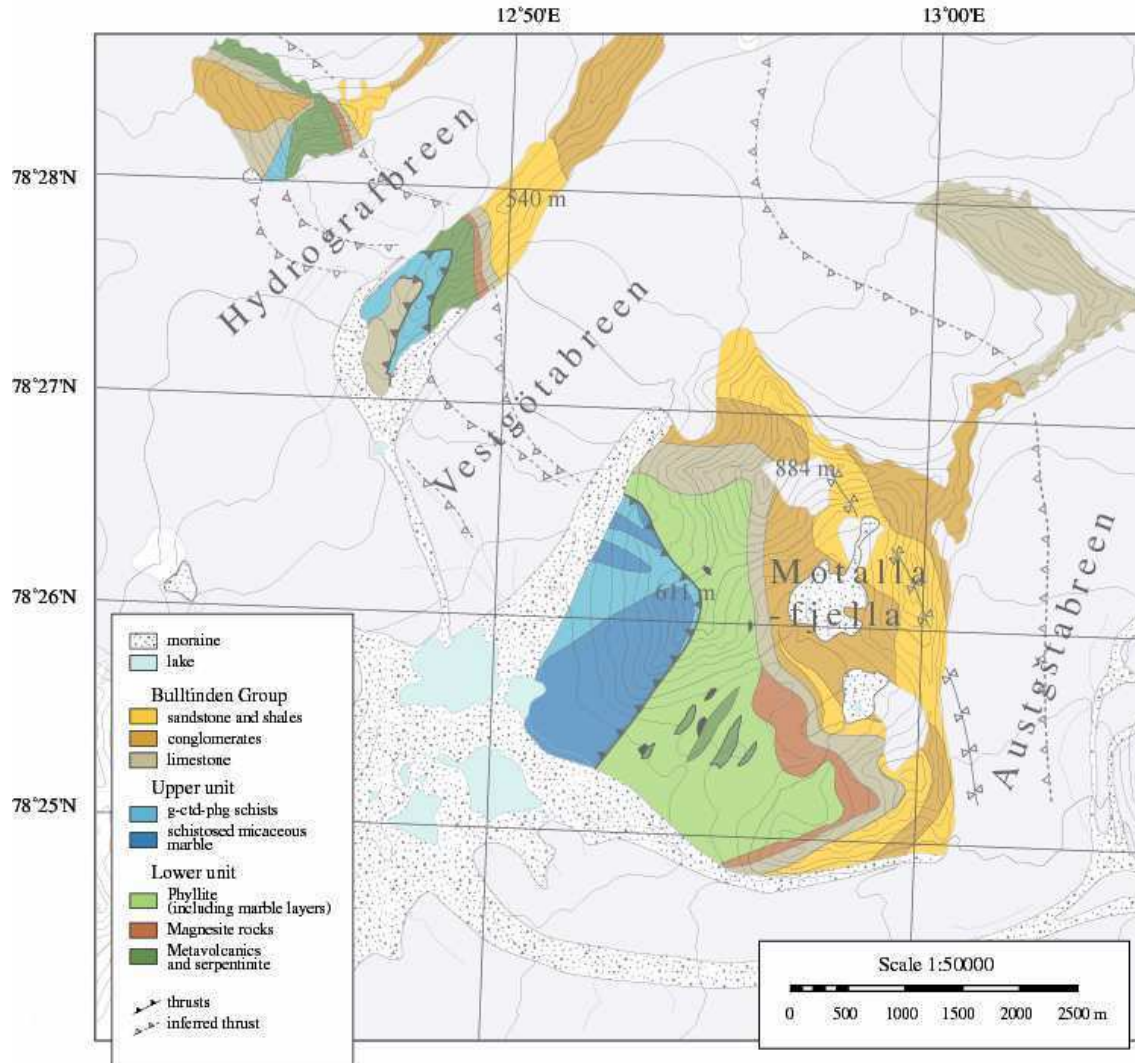


Figure 35: carte géologique simplifiée (d'après Otha et al., 1986) des roches métamorphiques de la formation Hecla Hoek, sud-ouest des terres d'Oscar II (réalisé avec Loïc Labrousse).

argiles et des dépôts conglomératiques du groupe de Bulltinden daté de l'Ordovicien supérieur au Silurien inférieur et déformé par des plis de grande échelle à vergence nord – est avant les dépôts de la molasse Dévonienne. Ces deux formations ont ensuite été redéformées durant l'orogénese tertiaire (Horsfield, 1972) lorsque l'archipel du Svalbard se sépara du nord du Groenland. Cette déformation se traduit par des plis de grande longueur d'onde et par un chevauchement de la formation de Hecla Hoek sur celle de Bulltinden et également de la couverture sédimentaire tertiaire inférieure sur le paléozoïque terminal. Le soulèvement qui s'ensuivit combiné à l'effet de l'érosion notamment glaciaire a fait affleurer ces formations. Il

existe dans la littérature des contraintes d'âge pour le métamorphisme de l'unité supérieure principalement. Les estimations d'âge se regroupent autour de 470-460 Ma avec les méthodes Rb/Sr et K/Ar sur phengites (Dallmeyer *et al.*, 1990). Le Svalbard qui était au début du Paléozoïque (Mc Kerrow *et al.*, 1991) une microplaque est entré en collision avec le bouclier Laurentien vers l'Ordovicien supérieur. Selon les dernières reconstructions palinspatiques (Mosar *et al.*, 2002; Torsvik *et al.*, 2001) qui place le nord du Svalbard contre le nord-est du Groenland au Permien, les roches métamorphiques de Motalafjella se formèrent au début de la convergence entre la partie nord-ouest de la marge Spitzberg - Groenland et le bouclier Baltique (Harland, 1965). Les schistes bleus et éclogites de Motalafjella affleurent dans deux unités structurales séparées par un contact chevauchant replissé (Otha *et al.*, 1986). L'unité supérieure est constituée de blocs de metabasites du faciès schiste bleu et éclogitique (schistes et éclogite à grenat - glaucophane) emballés dans des schistes à grenat – chloritoïde – épidote – chlorite – phengite. L'unité inférieure est composée quant à elle de schistes noirs et verts riches en phengites, de métapélites et de calcschistes contenant des boudins de serpentines, de metabasites et de marbres (protolithe de type A, Marayuma *et al.*, 1996). Cette unité semble être une séquence sédimentaire fortement déformée plutôt qu'un mélange tectonique avec des blocs. Elle montre une grande ressemblance avec « les schistes lustrés » des zones internes des Alpes (Agard *et al.*, 2005). La formation Hecla Hoek est subdivisée en deux unités. Les conditions métamorphiques de haute pression basse température sont estimées approximativement grâce à la présence de lawsonite, de pumpellyite et d'amphiboles sodiques (Hirajima *et al.*, 1984).

Des premières estimations P-T précises ont été réalisées sur l'unité inférieure par Agard *et al.* (2005), permettant de tracer un chemin rétrograde de l'unité inférieure. Il a été calculé en utilisant la technique thermodynamique des multi-équilibres sur les phases Chl et Phg, le thermomètre empirique Chl-Cld (Vidal *et al.*, 1999), ainsi qu'un autre thermomètre empirique basé sur l'interprétation de spectres Raman sur des schistes charbonneux (Beyssac *et al.*, 2002). La décompression observée de 16 à 5 kbar pour des températures de 400 à 375°C est quasiment isotherme. Quant à l'unité éclogitique, des estimations ont été données par Hirajima (1988). A partir du XMg des chloritoïdes et du fractionnement Fe-Mg entre les clinopyroxènes et les grenats, il a défini un encadrement P-T de 18 à 24 kbar et 580 à 640°C.

Lors d'une première mission de l'équipe parisienne en 2003, de la carpholite a été découverte dans l'unité inférieure qui est un marqueur du faciès schiste bleu dans les métapélites apparaissant pour des conditions P-T inférieurs à 10 °C/km (Goffé (1982, 1997),

Vidal et al, 1992). La découverte de ce minéral dans ces roches anciennes (Agard *et al.*, 2005) a une implication forte sur les conditions géodynamique calédoniennes. Jusqu'alors, la carpholite avait été décrite uniquement dans les métapélites mésozoïques téthysiennes. Cela était expliqué par le refroidissement progressif du géotherme qui n'aurait pas permis à des roches terrestres de se retrouver dans le champ de stabilité de ce minéral avant le secondaire. Les calculs P-T de Agard *et al.* (2005) indiquent que le géotherme était de 7 °C/km à l'Ordovicien au niveau de la zone de subduction Spitzberg - Groenland / Baltique. Celui-ci est similaire aux gradients de température estimés dans les zones de subduction cénozoïques. Il existe donc des analogues des gradients de subduction actuels depuis au moins 470 Ma.

4.2. Description structurale de Motalafjella

Les roches de Motalafjella illustrées sur la carte géologique (fig. 35) appartiennent à deux formations paléozoïques, la formation non métamorphique de Bulltinden discordante sur la formation métamorphique d'Hecla Hoek composée elle-même de deux unités différentes. Les relations structurales entre ces unités calédoniennes sont assez simples et ont été peu brouillées par l'épisode tectonique tertiaire. On remarque sur la carte géologique et sur les coupes (fig. 41) que la formation de Bulltinden et l'unité inférieure dessinent un synclinal déjeté vers le nord-est d'une longueur d'onde de 2 km. La série est alors renversée puisque la formation de Bulltinden se retrouve sous les roches métamorphiques plus anciennes d'Hecla Hoek. L'unité supérieure chevauche l'unité inférieure en direction du nord-est. On observe également un dédoublement des séries vers l'ouest puisque l'on retrouve les calcaires de Bulltinden chevauchant l'unité supérieure vers le nord-est. Ces observations, appuyées par deux panoramas (fig. 36 et 37) montrent le cylindrisme de la zone étudiée avec un mouvement global des nappes vers le nord-est initié au tertiaire.

La schistosité et les linéations ont été systématiquement mesurées et reportées sur les figures 39 et 40. La schistosité dessine un synforme sur la carte au niveau de la limite entre les deux unités métamorphiques. Son pendage moyen est d'environ 30° et sa direction oscille entre N20° et N170°. Le canevas de Wulf (fig. 38) sur lequel sont reportées les mesures de schistosité et les linéations met en évidence l'existence d'une seule génération de plis tertiaires d'axe NE plongeant de 30° vers l'ouest. Cet axe mesuré sur le canevas concorde avec les mesures d'axes de plis d'échelle décamétriques à métriques mesurés sur le terrain et représentés sur la carte des linéations. Les linéations mesurées sont essentiellement des

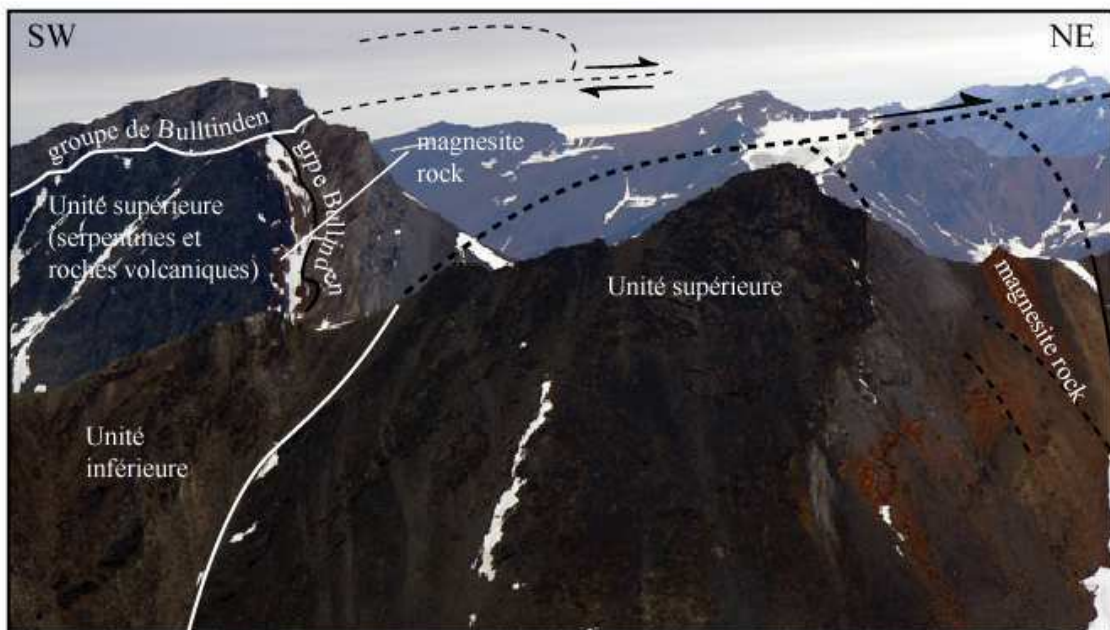
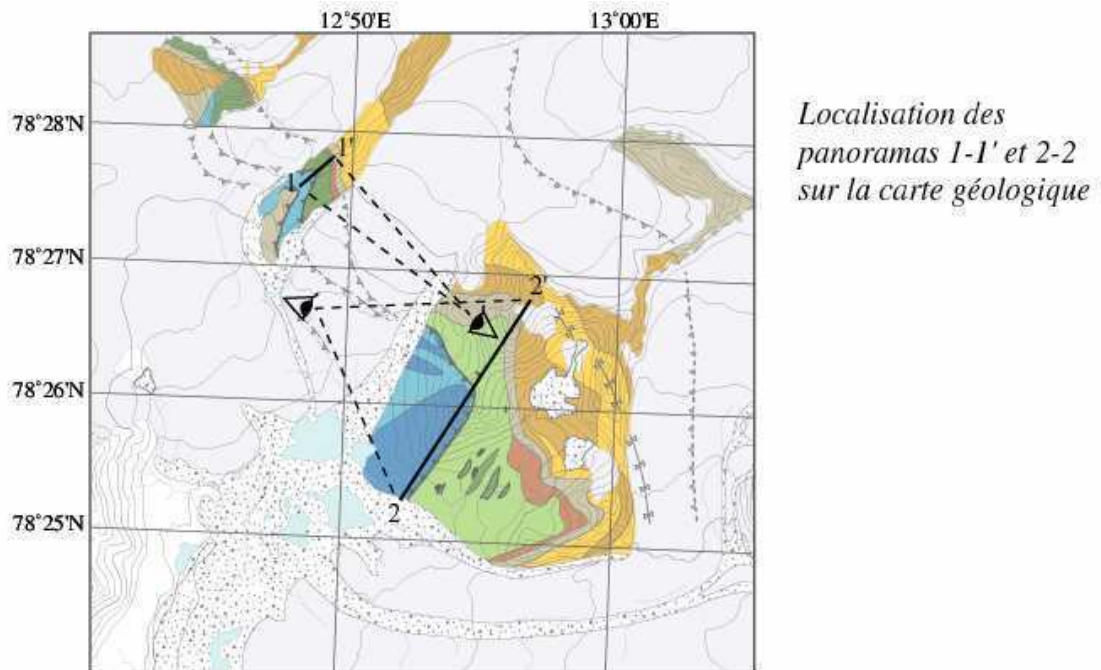


Figure 36: panorama 1-1' interprétatif des deux arrêtes au Nord-ouest de Motalaffjella. Les nappes de charriage et les chevauchements sont matérialisés par les lignes tirtées.

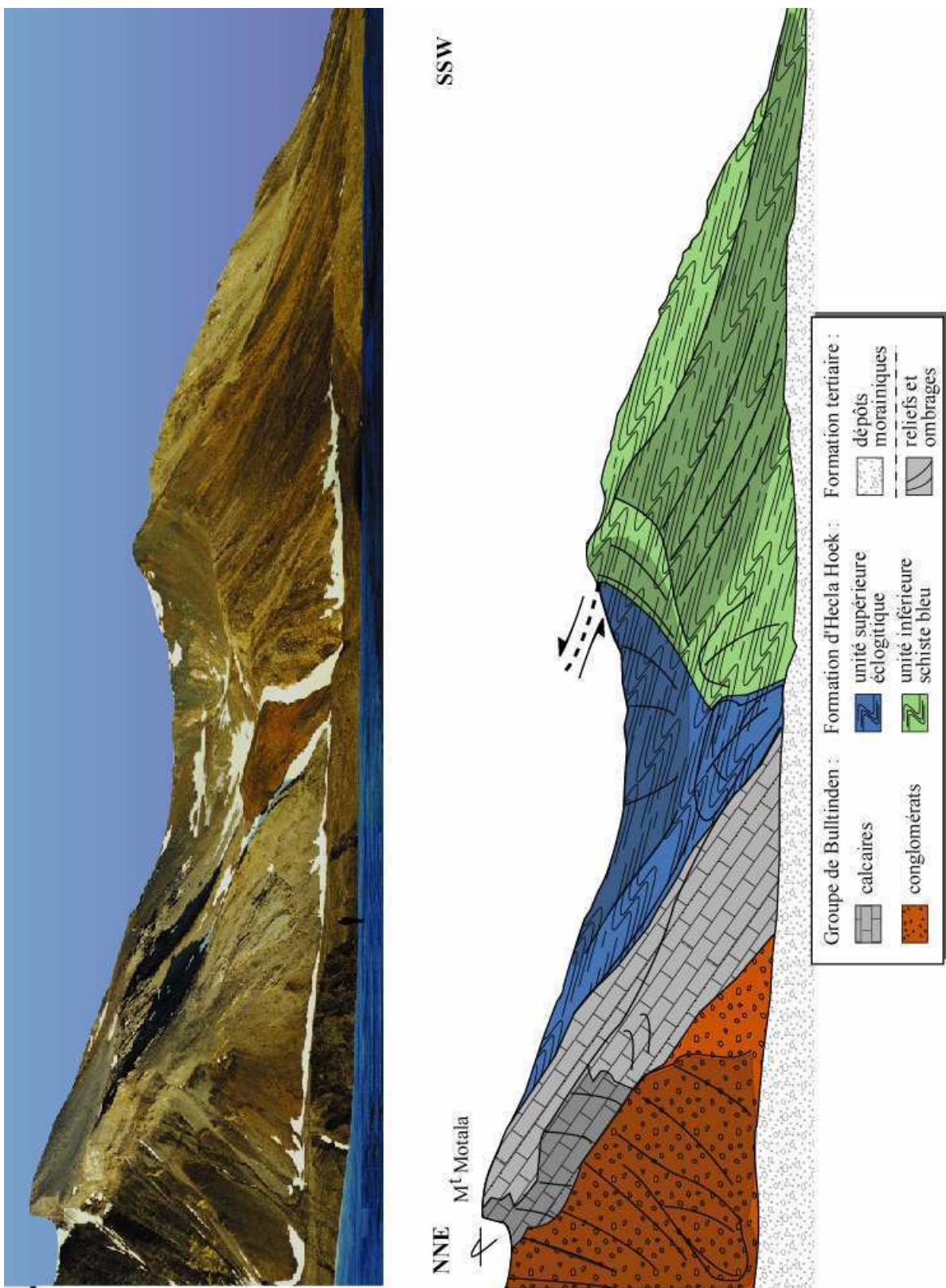


Figure 37: panorama 2-2' interprétatif du Mont Motala.

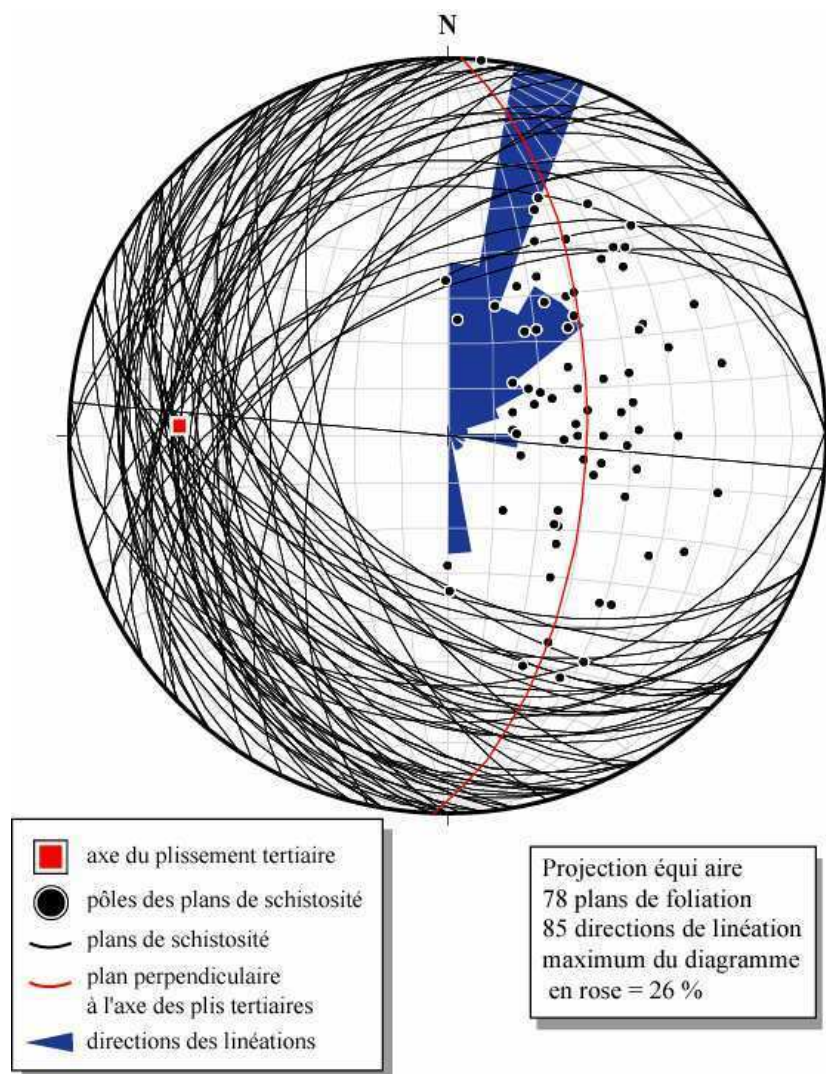


Figure 38 : *stéréogramme représentant les mesures de schistosité et de linéation effectuées sur les deux unités métamorphiques de la formation d'Hecla Hoek. Ce stéréogramme met en évidence un axe de plis correspondant à l'évènement tertiaire responsable de la structuration de la zone de Motalaffella et du relief actuel (réalisé avec Loïc Labrousse).*

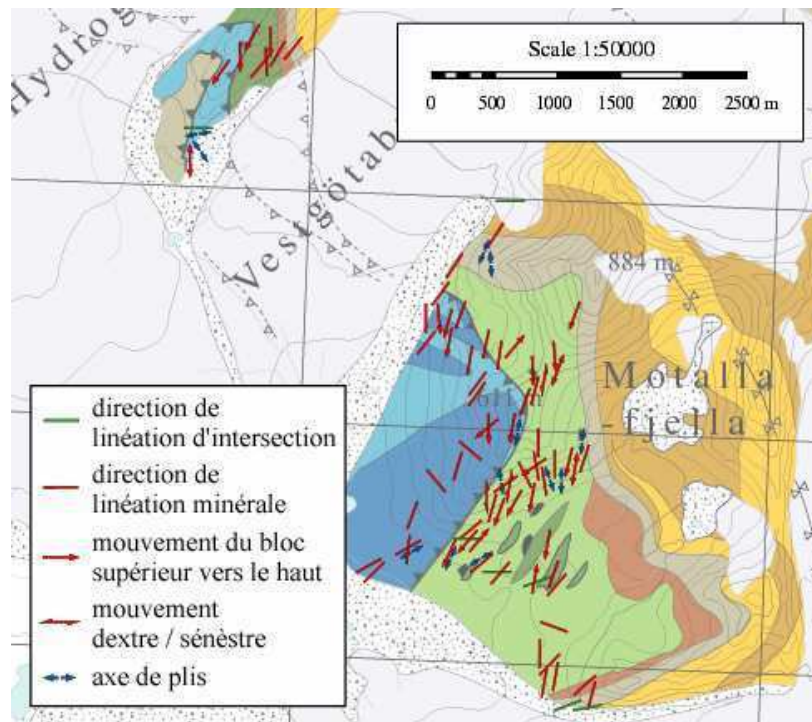


Figure 39 : carte des linéations dans les unités métamorphiques de la formation d'Hecla Hoek

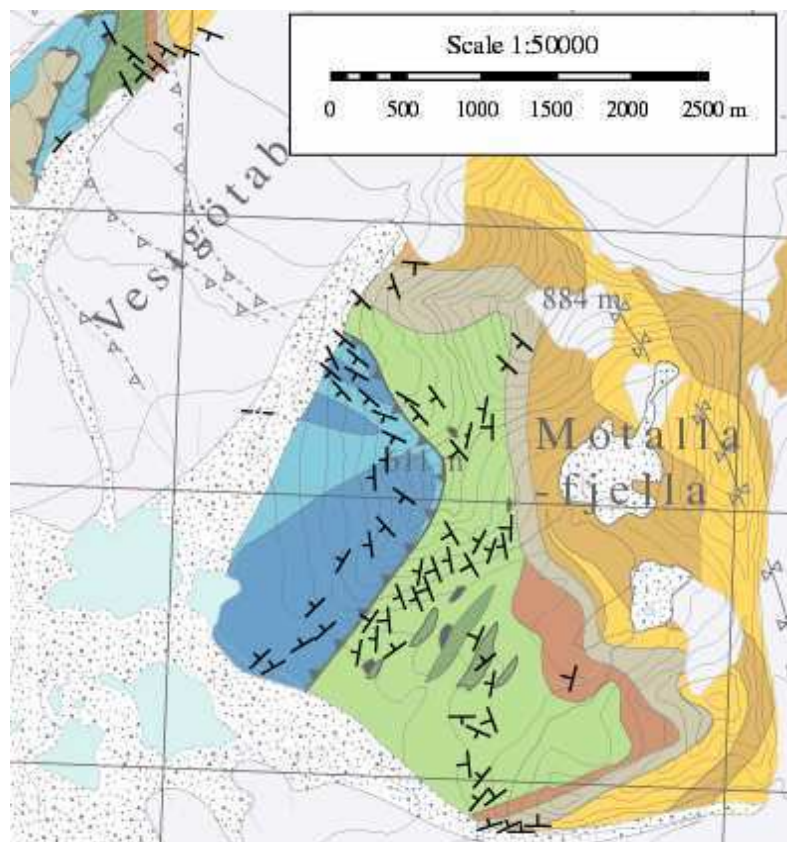


Figure 40 : carte de la schistosité dans les unités métamorphiques de la formation d'Hecla Hoek.

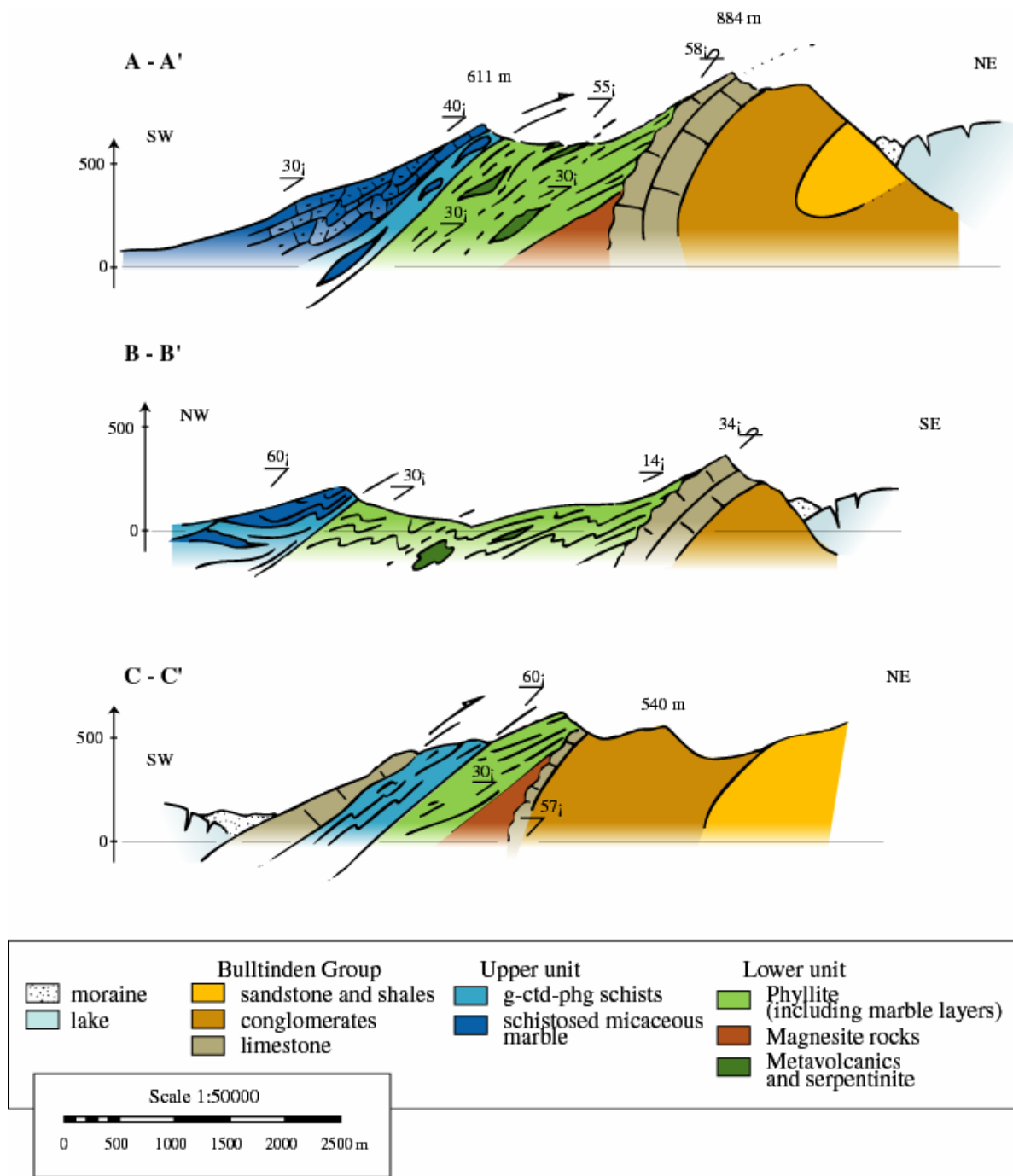


Figure 41 : 3 coupes réalisées en collaboration avec Loïc Labrousse sur la zone de Motalafjella illustrant le cylindrisme du système d'étude. L'orientation choisie est parallèle au sens de déplacement des unités.

linéations minérales. On remarque que la direction des linéations varie peu car elle est perpendiculaire à l'axe du plissement. Les minéraux portant la linéation n'ont pu cristalliser durant l'évènement tertiaire où le métamorphisme était trop faible. Cette linéation indique donc une direction d'étirement paléozoïque. Le fait que cette direction soit confondue avec la direction de raccourcissement tertiaire n'est probablement pas dû au hasard. Le dernier évènement tectonique n'a pas pu créer la linéation minérale mais l'a plutôt réorientée dans la direction du raccourcissement.

Le raccourcissement observé ainsi que la mise à l'affleurement des unités métamorphiques sont la conséquence du mouvement transformant continent-continent en régime de transpression de direction NNE-SSO entre l'ouest du Spitzberg et le nord-est du Groenland, effectif du paléocène supérieur à l'oligocène inférieur (Torsvik *et al.*, (2001)).

4.3. Description minéralogique et histoire P-T

D'un point de vue minéralogique, les deux unités métamorphiques de Motalafjella sont très proches. Elles sont toutes deux constituées de micaschistes \pm (Chl – Cld – Gt – lw). Seule l'unité supérieure éclogitique contient des enclaves de roches metabasiques à glaucophane et épidote. Quant à l'unité inférieure, sa principale particularité vient de la présence de la Fe-Mg carpholite (inosilicate hydraté, $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$). Les planches photos de la figure 45 représentent les principales paragenèses observées dans les deux unités.

La réalisation et l'étude d'une centaine de lames minces réparties sur toute la formation nous ont permis de dresser une carte des occurrences minéralogiques (fig. 42). Les chlorites et les phengites ne sont pas reportées sur la carte car elles sont omniprésentes dans la formation. Les chloritoïdes que l'on retrouve dans les deux unités ne montrent pas de répartition géographique particulière. Des rétro-morphoses de Gt en Chl et Phg ont été observées dans un échantillon de l'unité inférieure à 200 m du contact avec l'unité supérieure. Dans la littérature, celui-ci est décrit uniquement dans l'unité éclogitique. Le Gt est synonyme de T plus hautes que les maximums estimés pour l'unité inférieure. L'échantillon appartient peut-être à une écaille provenant de l'unité supérieure. Il ne sera hélas pas possible de remonter aux conditions P-T de leurs formation car ceux-ci sont entièrement rétro-morphosés. De plus, il faut rester méfiant à l'égard de cet échantillon car, sur l'ensemble de la zone étudiée, il est le seul contenant des reliques de Gt.

Une observation intéressante est que l'on retrouve des échantillons contenant à la fois

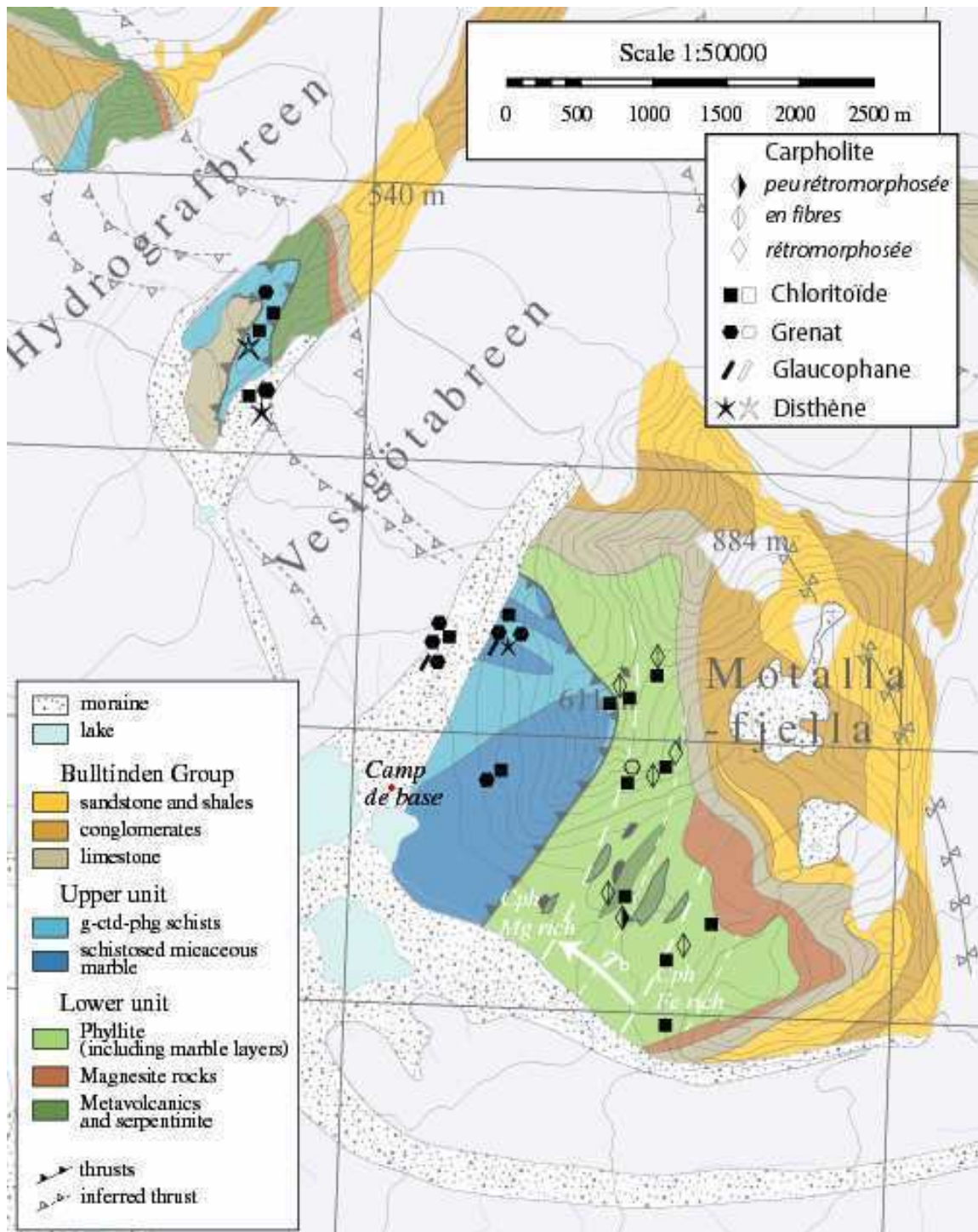


Figure 42: carte des occurrences minéralogiques dans la formation métamorphique d'Hecla Hoek. Les figurés vides correspondent à des minéraux entièrement rétrotransformés (réalisé avec Loïc Labrousse).

roche éclogitique



quartzons à carpholite au niveau du col

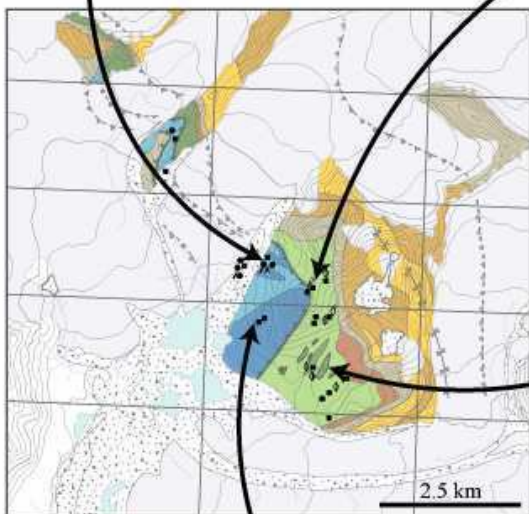


Figure 43 : photographies de divers affleurements représentatifs des deux unités métamorphiques de Motalafjella.

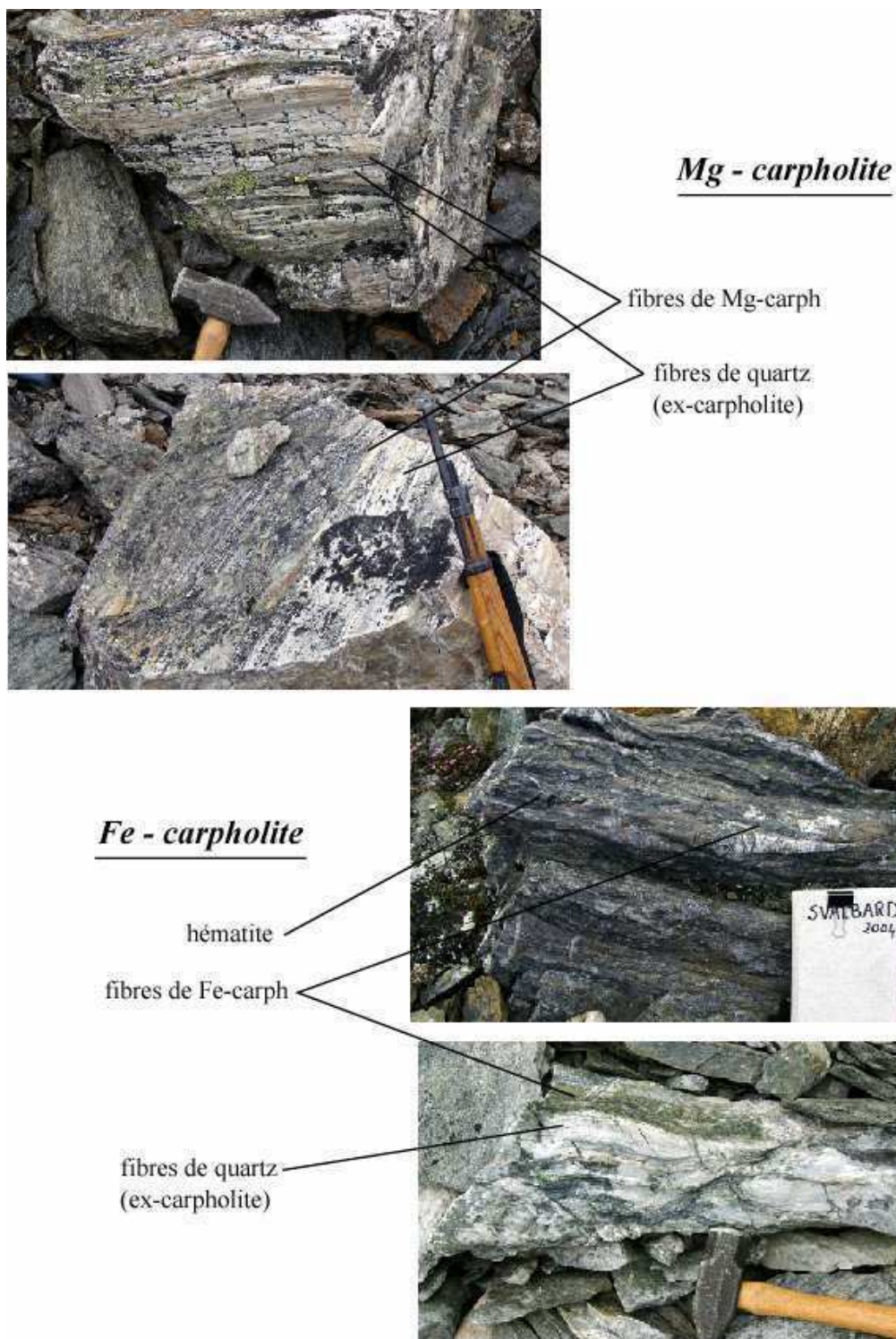


Figure 44 : affleurements de Mg et Fe carpholite de l'unité inférieure. La carpholite ferreuse est d'un vert plus foncé que la carpholite magnésienne. La couleur violacée de l'échantillon à carpholite ferreuse est due à la présence d'hématite. Les fibres de quartz ont cristallisé dans l'habitus de la carpholite lors du chemin rétrograde de l'échantillon.

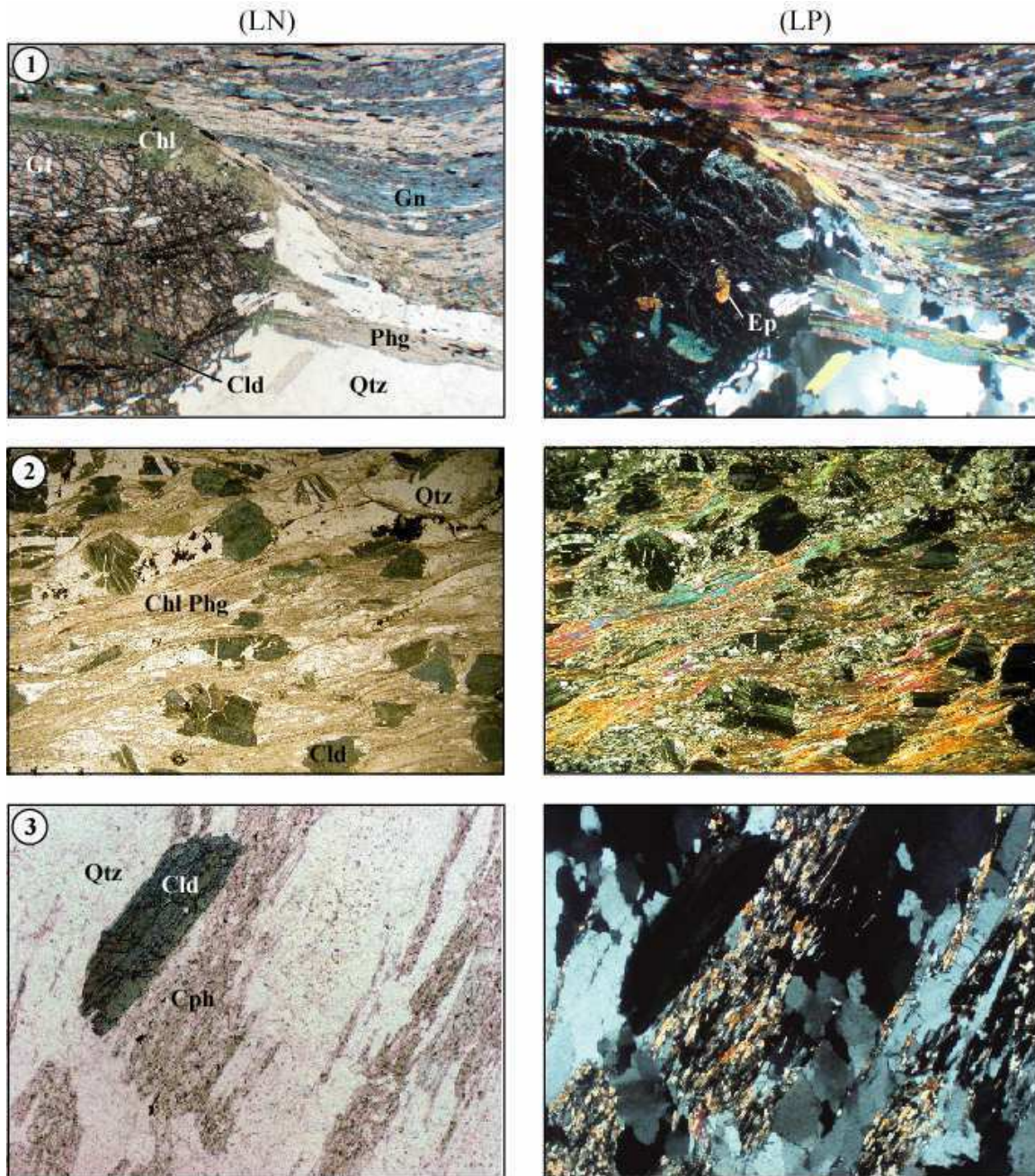


Figure 45 : photographies de lames minces : (1) d'une roche métabasique de l'unité éclogitique à Gt-Gn-Chl-Cld-Phg-Ep-Qtz, le Gt est chloritisé le long des fractures et sur sa bordure lors du chemin rétrograde; (2) d'un micaschiste à Phg-Chl-Cld-Qtz que l'on retrouve dans les deux unités métamorphiques. Des ombres de pression se développent autour des porphyroblastes de Cld montrant leurs mâcles caractéristiques; (3) d'un micaschiste à Phg-Chl-Cld-Cph-Qtz de l'unité schiste bleu. Le fait que la carpholite soit peu rétrotransformée et qu'elle cohabite avec le Cld indique que le chemin rétrograde ne devait pas être très éloigné de la limite de réaction Cph - Cld. Aucune de ces 3 roches ne sont épargnées par la déformation. Elles montrent une foliation portée le plus souvent par les Phg.

des Cld et de la carpholite (Cph). Cela indique que l'ensemble de l'unité inférieure est passé successivement dans le champ de stabilité de la Cph puis du Cld. Ce type d'occurrence a été mis en évidence par Agard (2001) dans les schistes lustrés (Alpes internes) au niveau du plateau de l'assiette près de Sestrière. Une tendance se dessine tout de même avec une augmentation assez continue d'Est en Ouest de la quantité de Mg dans les Cph (fig. 44, photos macroscopique des deux types de Cph), qui peut-être interprétée en terme d'augmentation des températures de formation. Ce gradient montre que la pile sédimentaire est inversée. A la suite de l'épisode tectonique tertiaire, l'unité supérieure s'est retrouvée sur l'unité inférieure.

4.4. Variations spatiales de composition dans un échantillon de l'unité supérieure éclogitique de la formation Hecla Hoek

L'étude tectonique a permis de mieux comprendre la géométrie actuelle des unités héritée de l'orogène tertiaire. Par contre, elle ne nous renseigne pas ou peu sur l'histoire calédonienne ayant conduit à la juxtaposition des deux unités métamorphiques distinctes de la formation d'Hecla Hoek. Les indices permettant de retracer une partie de cette histoire sont d'ordre minéralogique. Agard *et al.* ont déjà mené une étude pétrologique précise de l'unité inférieure et préliminaire de l'unité supérieure. Nous avons alors appliqué nos méthodes sur cette dernière afin de compléter ces travaux.

Nous avons acquis des images RX sur 2 zones d'un échantillon appartenant à l'unité supérieure éclogitique. Cet échantillon est constitué de phyllosilicates, de chloritoïdes, de quartz et de porphyroblastes, possiblement des fantômes de disthène entièrement rétrotransformés en Phg (figure 46). Les phyllosilicates dominant sont des chlorites et des phengites. Comme dans toutes les roches de Motalafjella, ce sont elles qui portent la foliation. Les images RX révèlent que près de la moitié des phengites imagées a une composition de pôles purs de paragonite (pôle sodique). L'échantillon est intensément déformé. On observe une foliation portée par les Chl, les Phg ainsi que par du quartz recristallisé en sous grains. Cette foliation est recoupée par des bandes de cisaillement. Le mode de déformation est ici plus proche d'une déformation en cisaillement pur qu'en cisaillement simple.

Nos deux images RX correspondent à des zooms sur une queue de cristallisation centimétrique de chlorites, entourée par des phengites et du quartz. Elle s'est développée dans

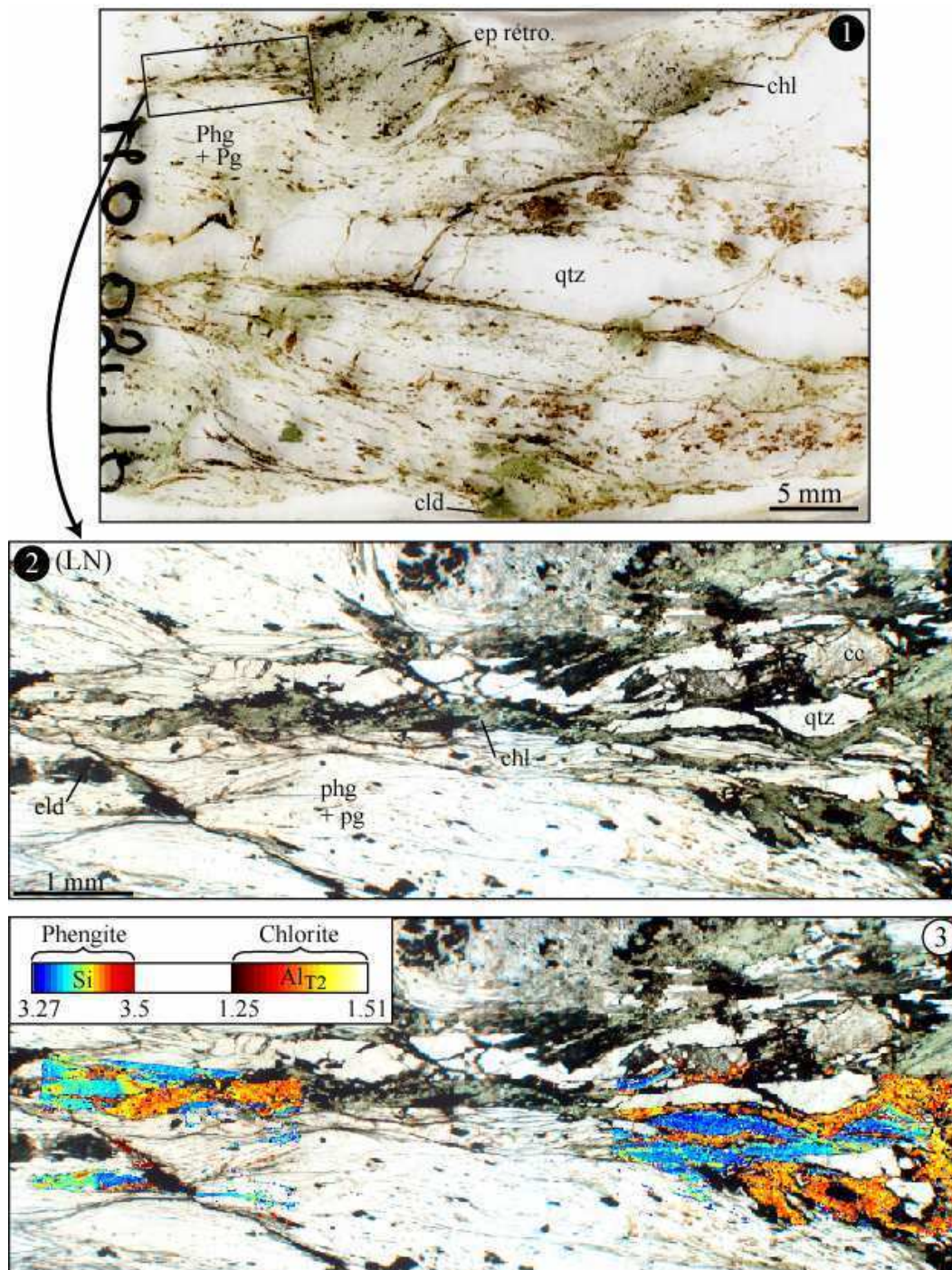


Figure 46 : photos de la métapélite de l'unité écloitique de la formation d'Hecla Hoek. (1) Image numérisée de la lame mince. Cet échantillon montre une déformation d'aplatissement. (2) Photo prise au microscope (LN) d'une queue de cristallisation de Chl entourée par du Qtz, Phg, Pg et poussant sur un probable porphyroblaste de Ky complètement rétro-morphosé. (3) photo de la lame mince deux cartes de la teneur en Al_{IV} des Chl (proportionnelle à la T° de formation) et de la teneur en Si des Phg (corrélée à la P de formation).

l'ombre de pression d'un ancien porphyroblaste de ce qui était probablement un disthène.

L'image la plus distale du porphyroblaste montre un chloritoïde. Le montage de la figure 46 superpose deux images de Si dans les Phg et du contenu en Al tétraédrique (Al_{IV}) dans les Chl sur une photo prise au microscope en lumière naturelle. Leurs tailles respectives sont de 500*280 et 680*300 pixels avec un pas de 5 μm . Comme cela a déjà été discuté dans l'article De Andrade *et al.* de la thèse (Partie II, §1.1), les éléments représentés dans cette figure montrent de manière qualitative les différentes générations de minéraux. En effet, la teneur en Si dans les phengites et la quantité d' Al_{IV} dans les chlorites sont des valeurs respectivement proportionnelles à la pression et à la température. En première approximation, les Phg de haute P et les Chl de haute T sont aussi les phases les plus anciennes. La figure 46(3) peut alors se lire comme une carte d'âges relatifs.

L'article De Andrade *et al.* décrit en détail les répartitions chimiques élémentaires dans les Chl et les Phg ainsi que leurs corrélations avec les structures. Les variations chimiques sont également quantifiées et exprimées par des substitutions (Tschermak, pyrophyllitique, paragonitique, di-trioctaédrique). Nous proposons ici une approche thermodynamique plus poussée que dans l'article où seul le thermomètre empirique de Cathelineau (1988) des Chl avait été utilisé. Comme lors du traitement de l'échantillon de Sambagawa, nous commençons par calculer une carte de température de formation des Chl ainsi qu'une carte de quantité de Fe^{3+} (fig. 47). Celle de Sambagawa avait été calculée à 5 kbar. Dans le cas de l'échantillon du Spitzberg, seules les Chl froides montrent une convergence des équilibres internes (paragénèse à Chl-Qtz- H_2O et échanges Fe-Mg) lorsque l'on ajoute du Fe^{+3} à cette pression. Nous devons alors calculer les cartes de température à 10, 15 puis 20 kbar pour faire converger un maximum d'analyses de Chl. Les histogrammes de la figure 48 comparent les températures de formation des chlorites calculées avec le thermomètre empirique de Cathelineau et la technique des multi-équilibres. On observe que la moyenne du nouvel histogramme calculé est déviée à plus haute température et que la distance entre les extrémités a augmenté. Cette distension fait ressortir nettement 2 populations centrées à 380 et 480 °C avec un minimum à 200 °C et un maximum à 560 °C. Ces nouvelles températures sont en accord avec ce qui était attendu puisque le pic de métamorphisme pour l'unité à laquelle appartient cet échantillon est estimé entre 460-580°C et 18-24 kbar dans le faciès éclogitique (Hirajima, 1988). Comme pour l'échantillon de Sambagawa, les T maximales calculées par la méthode des multi-équilibres sont supérieures à celles calculées avec le thermomètre de Cathelineau (1988). **La population de chlorites**

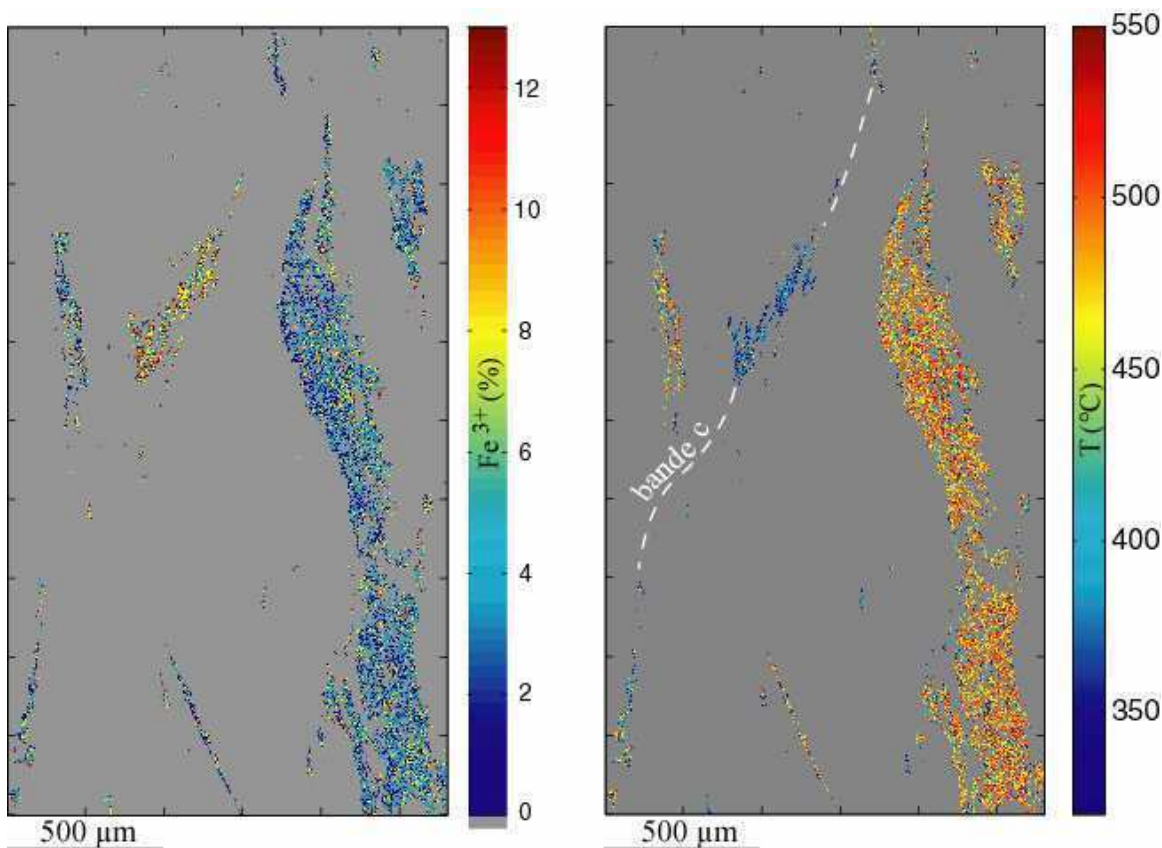


Figure 47 : cartes du pourcentage de Fe^{3+} par rapport au Fe total et des températures de formation des Chl prenant en compte les estimations de Fe^{3+} .

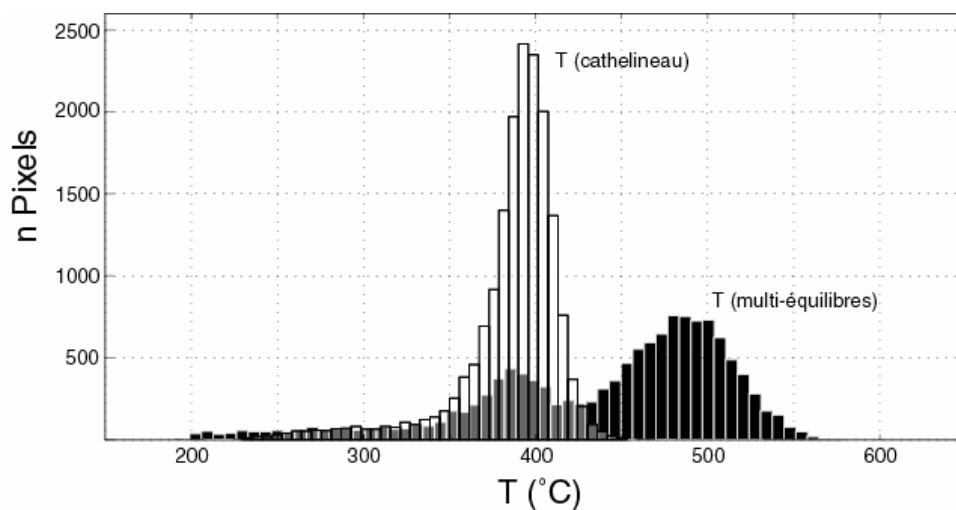


Figure 48 : comparaison de deux histogrammes de températures de formation des chlorites de l'échantillon de l'unité supérieure de Motalafjella calculés avec le thermomètre empirique de Cathelineau (*translucide*) et la technique des multi-équilibres (en noir). Selon la méthode utilisée, les centres de gravité de chaque histogramme sont décalés et les écarts entre les minimums et les maximums de température augmentent.

froides correspond aux minéraux cristallisés dans la bande de cisaillement tardive. Ce résultat est satisfaisant et confirme les observations faites sur l'échantillon de Sambagawa, qui indique une bonne corrélation entre les T et l'âge relatif des structures de déformation. De plus, le fait que la population de basse température soit associée à une bande de cisaillement tardive permet d'affirmer que c'est bien la déformation qui est à l'origine de la création de ces nouvelles phases. Le creux entre les deux populations indique quant à lui probablement une diminution de la déformation de l'échantillon ou le caractère discontinu de cette déformation. Cela a pour effet de diminuer la cinétique des réactions et donc, la cristallisation de nouvelles chlorites. Quant à la diminution de la population des Chl de hautes températures jusqu'à 560 °C, elle s'explique simplement par l'entrée progressive de la roche dans le champ de stabilité des Chl. Cet histogramme permet également de mieux contraindre l'exhumation de l'unité éclogitique puisque cette bande de cisaillement est représentative des structures observées à l'échelle métrique. La deuxième diminution de la population de basse T en dessous de 380 °C pourrait être attribuée à une baisse de la cinétique des réactions due à la baisse de la température. Pourtant, cette interprétation n'est pas cohérente avec l'histogramme calculé à Sambagawa où le maximum de la deuxième population de Chl se situait vers des T plus basses aux alentours de 300 °C. Ce n'est donc pas un effet de la T mais certainement de la diminution de la déformation.

Dans un deuxième temps, nous voulons contraindre l'histoire de l'exhumation de la roche en terme de pression. Pour cela, nous devons surdéterminer notre système d'équations pour obtenir au moins 3 équilibres indépendants lors de l'utilisation de la technique des multi-équilibres. Nous avons alors considéré les équilibres Chl-Phg ainsi que les équilibres Chl-Cld.

- ***Equilibres Chl-Cld***

La zone imagée la plus éloignée du porphyroblaste contient un chloritoïde en bordure de la bande de cisaillement tardive. A proximité de cette bande, le Cld a été fortement déstabilisé puisque la partie visible sur l'image RX est une extrémité d'un plus gros minéral (fig. 46) détachée du reste du corps. Cette séparation doit être mécanique puisque l'on est à proximité de la bande de cisaillement, mais aussi chimique car l'on observe un gradient de composition parallèle à la foliation en direction de cette séparation (fig. 49). Nous y reviendrons au moment d'interpréter les résultats P-T. Nous avons dans un premier temps testé si ces

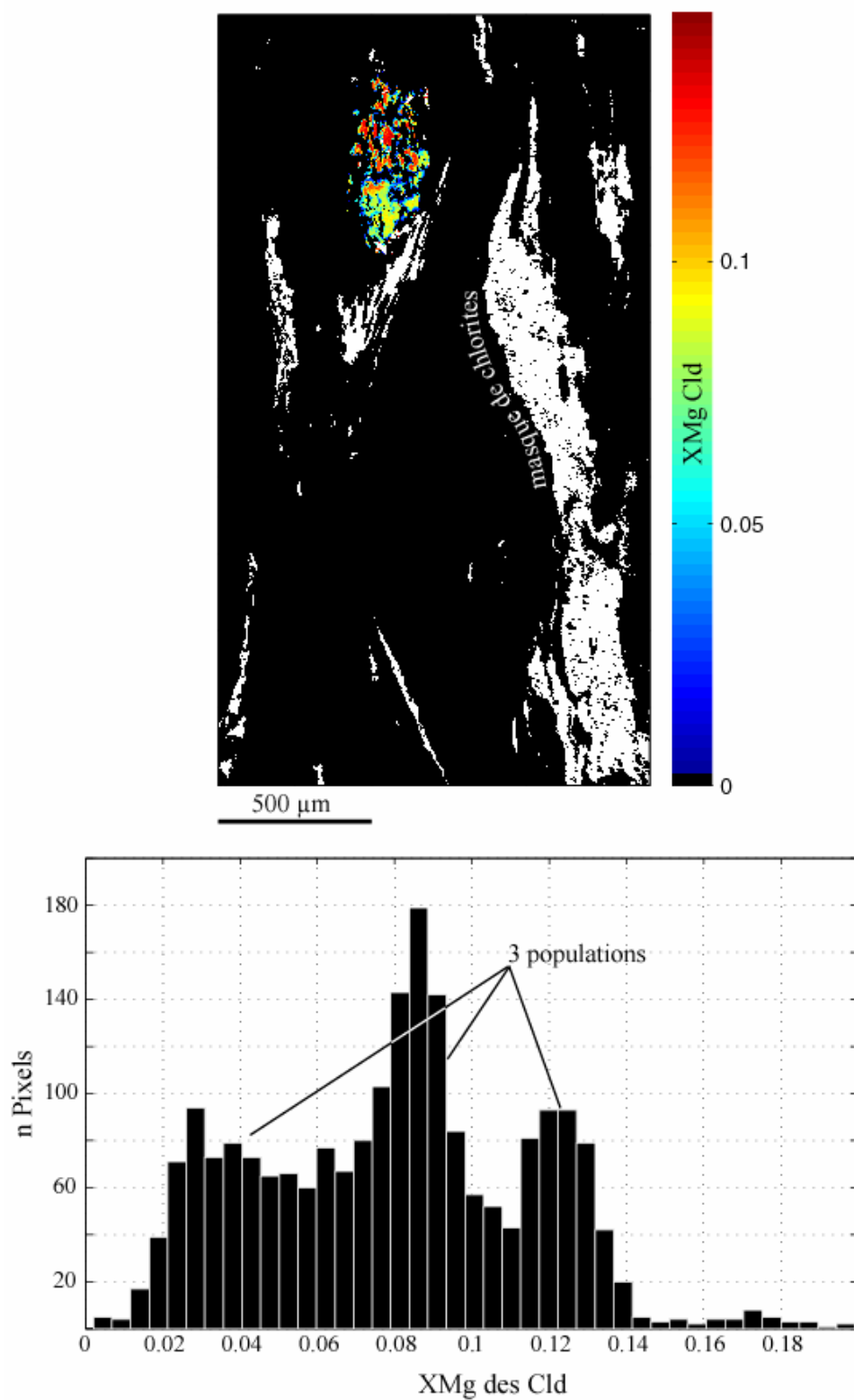


Figure 49 : représentation du XMg des Cld sous la forme d'une image et d'un histogramme. 3 populations différentes ressortent. La variation de composition est continue et parallèle à la foliation. Le minéral semble se désagréger en petits nodules dans sa partie supérieure.

différentes compositions de Cld (fig. 49) étaient en équilibre thermodynamique avec les compositions de Chl recalculées en fonction des estimations sur leur teneur en Fe^{3+} . Pour cela, nous avons utilisé notre technique automatisée des calculs des multi-équilibres sur des couples Chl - Cld choisis au hasard dans l'image (fig. 51). Il s'agit de la même méthode présentée dans la partie sur l'échantillon de Sambagawa appliquée à des couples Chl - Phg. Cent vingt paires de Chl et de Cld ont été sélectionnées, ce qui représente 14400 optimisations de la fonction ΔG en fonction de P et T. Les résultats de la propagation d'erreur par la méthode de Monte Carlo sur un couple Chl-Cld donne un ΔG minimum d'acceptation d'équilibre de 15 kJ. Les résultats P- T pour une Chl donnée testée avec 120 Cld sont représentés d'une même couleur. Les mêmes couleurs reviennent avec une périodicité de 5 Chl. A 50 kJ, aucun couple n'est filtré, autrement dit, chaque ligne de couleur est matérialisée par 100 points (100 calculs). Lorsque l'on augmente le critère de sélection, c'est-à-dire, que l'on diminue le ΔG d'acceptation d'équilibre, la taille des lignes diminue fortement. Au final, pour un ΔG inférieur à 10 kJ, on obtient des segments de ± 25 °C et ± 0.5 kbar environ. L'ensemble de ces segments dessine une tendance dans l'espace P-T que l'on interprète comme un chemin rétrograde de la roche. L'enregistrement des conditions P-T commence dans le faciès éclogitique vers 560 °C - 10 kbar, passe dans le faciès amphibolitique et se termine vers 350 °C - 6.3 kbar dans le faciès schiste vert.

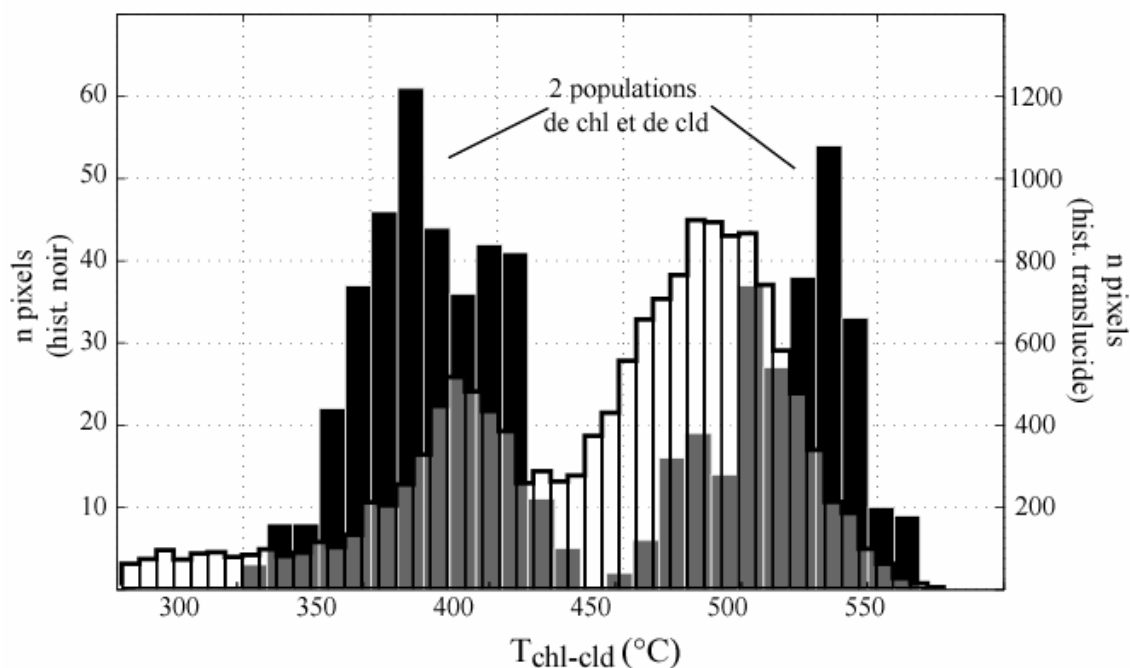


Figure 50 : en noir, histogramme des températures calculées à partir des équilibres Chl-Cld par dessus lequel est superposé l'histogramme *transparent* des températures de formation des chlorites.

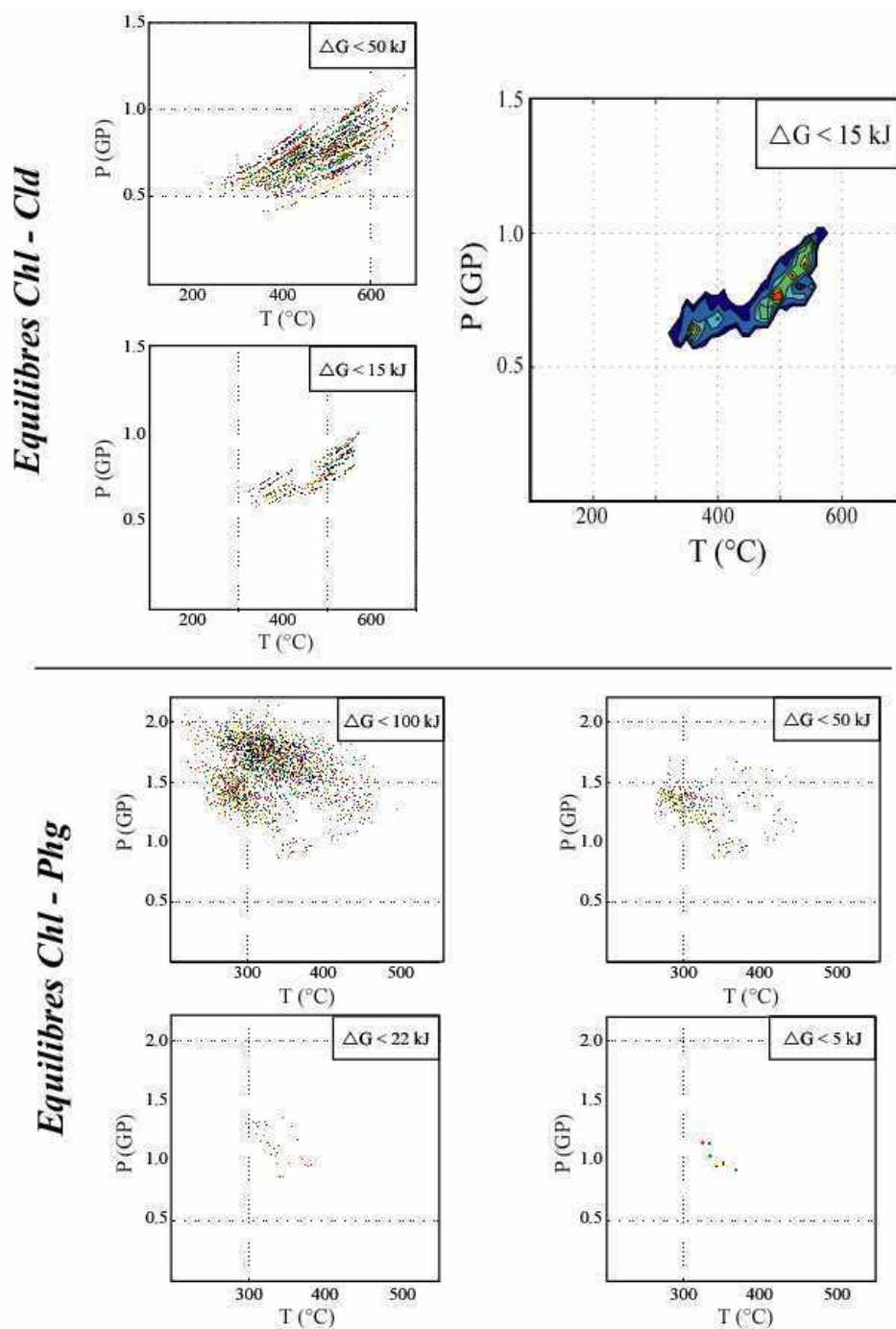


Figure 51 : calculs P-T automatiques à partir d'une image RX acquise sur un échantillon provenant d'un micaschiste de l'unité supérieure éclogitique de la formation d'Hecla Hoek (utilisation des équilibres Chl-Cld et Chl-Phg). Pour chaque phase, 100 analyses réparties de manière homogène dans l'image ont été sélectionnées. On a ainsi calculé les conditions P-T optimums pour 100*100 paires de Chl-Cld et Chl-Phg. On filtre ensuite les résultats sur un critère de ΔG minimum. Les résultats P-T pour une Chl donnée testée avec 100 analyses d'une autre phase sont représentés par une même couleur. Les couleurs reviennent avec une périodicité de 5 Chl.

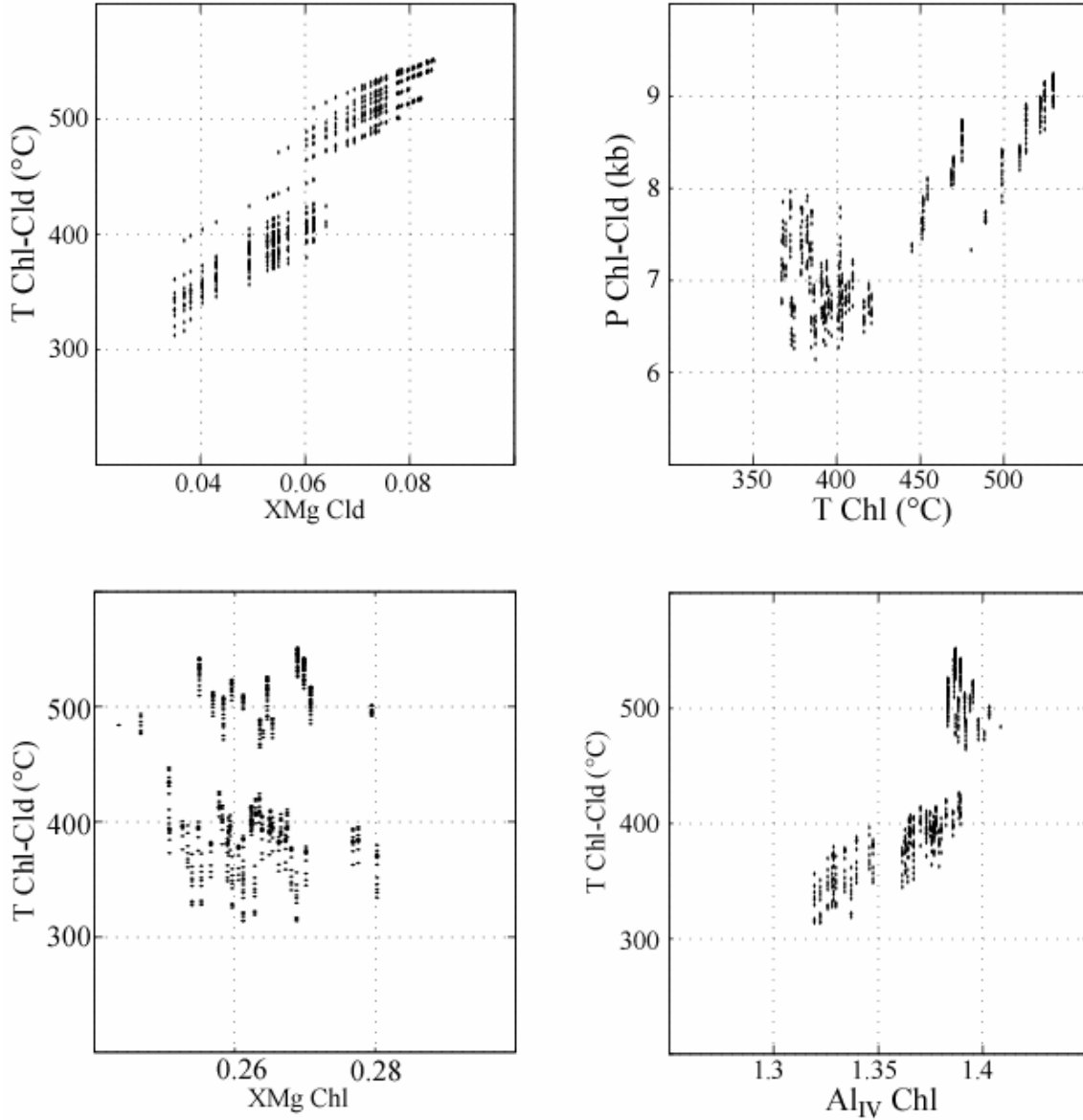


Figure 52 : représentation dans des diagrammes binaires de T et P calculées avec les équilibres Chl-Cld en fonction de différents paramètres intrinsèques aux Chl et aux Cld.

Lorsque l'on compare dans un histogramme (fig. 50) les températures calculées avec les équilibres Chl-Cld ($T_{\text{Chl-Cld}}$) et avec les Chl seules (T_{Chl}), on obtient à nouveau deux populations dans les mêmes gammes de températures. Une différence notable est que le maximum de la population de haute T montre un écart de 40 °C d'un histogramme à l'autre. Cela peut s'expliquer par le fait que la carte de T calculée à partir de la quantité de Fe^{3+} est moins précise que celle calculée avec les équilibres Chl-Cld. En effet, pour chaque analyse,

nous ne pouvons pas savoir précisément à quelle pression se situer pour faire converger les équilibres internes des Chl en fonction de la fraction de Fe^{3+} . Nous avons ensuite étudié l'influence sur les résultats P-T de différents paramètres intrinsèques aux Chl et aux Cld. Les diagrammes binaires de la figure 52 représentent la $T_{\text{Chl-Cld}}$ en fonction du XMg des Chl et des Cld, et de l' Al_{IV} des Chl. On remarque que la $T_{\text{Chl-Cld}}$ est corrélée au XMg des Cld, mais pas du tout au XMg des Chl. Sur le diagramme $T_{\text{Chl-Cld}}$ vs Al_{IV} , on observe une relation entre l' Al_{IV} et la T des Chl mais celle-ci n'est pas linéaire. On retrouve la même relation que celle observée sur l'échantillon de Sambagawa. Comme cela est discuté dans l'article Vidal *et al.* de la partie II, cette non linéarité est contradictoire avec les thermomètres empiriques de type Cathelineau et Hill et Velde.

On s'intéresse ensuite à la répartition en deux dimensions des températures. Nous cherchons à étendre les résultats des équilibres P-T obtenus sur les 120 couples à l'ensemble des pixels des Chl et des Cld. Pour cela, nous avons utilisé les deux diagrammes $T_{\text{Chl-Cld}}$ vs Al_{IV} et vs XMg. Les T de formation des Chl et des Cld sont interpolées respectivement à partir de leur contenu en Al_{IV} et de leur XMg. La figure 53 présente la nouvelle carte de T interpolées pour les Chl et les Cld. Cette nouvelle carte est très proche de celle calculée uniquement avec les équilibres internes des Chl. On retrouve bien les Chl froides à 370 °C (environ) dans la bande de cisaillement ainsi que quelques unes plus éparses dans la foliation, alors que la majorité des pixels dans la queue de cristallisation montrent des T plus chaudes autour de 530-540 °C. Comme pour la métapélite de Sambagawa, différentes générations de Chl sont juxtaposées. Par exemple, l'aiguille à l'extrémité de la queue de cristallisation est constituée d'une alternance de Chl de moyennes et de basses T. Cela indique que les Chl tardives ont nucléé puis ont cru à partir de Chl plus anciennes préalablement disloquées et réorientées dans la foliation par la déformation. Lorsque l'on s'intéresse au Cld, on s'aperçoit que les T de formation sont représentées pour seulement un peu plus de la moitié des pixels. Ces pixels correspondent à des Cld dont le XMg est inférieur à 0.1 environ. En fait, les Cld dont le XMg est supérieur à 0.1 n'ont pas pu être équilibrés avec les Chl. Les premières Chl ont cristallisé vers 550 °C – 10 kbar en même temps que les Cld possédant un XMg de 0.09. A partir de cet instant, le XMg des nouveaux Cld qui cristallisent diminue avec la T alors que les Cld plus anciens de haute T haute P se déstabilisent. En effet, on observe une perte de cohésion dans la partie supérieure du Cld, celui-ci se désagrège en petits grains de 30-50 μm de diamètre. Le Cld imagé n'est qu'une extrémité détachée d'un plus grand Cld de 2 mm de long allongé dans la foliation. Il est intéressant de noter que seule cette extrémité

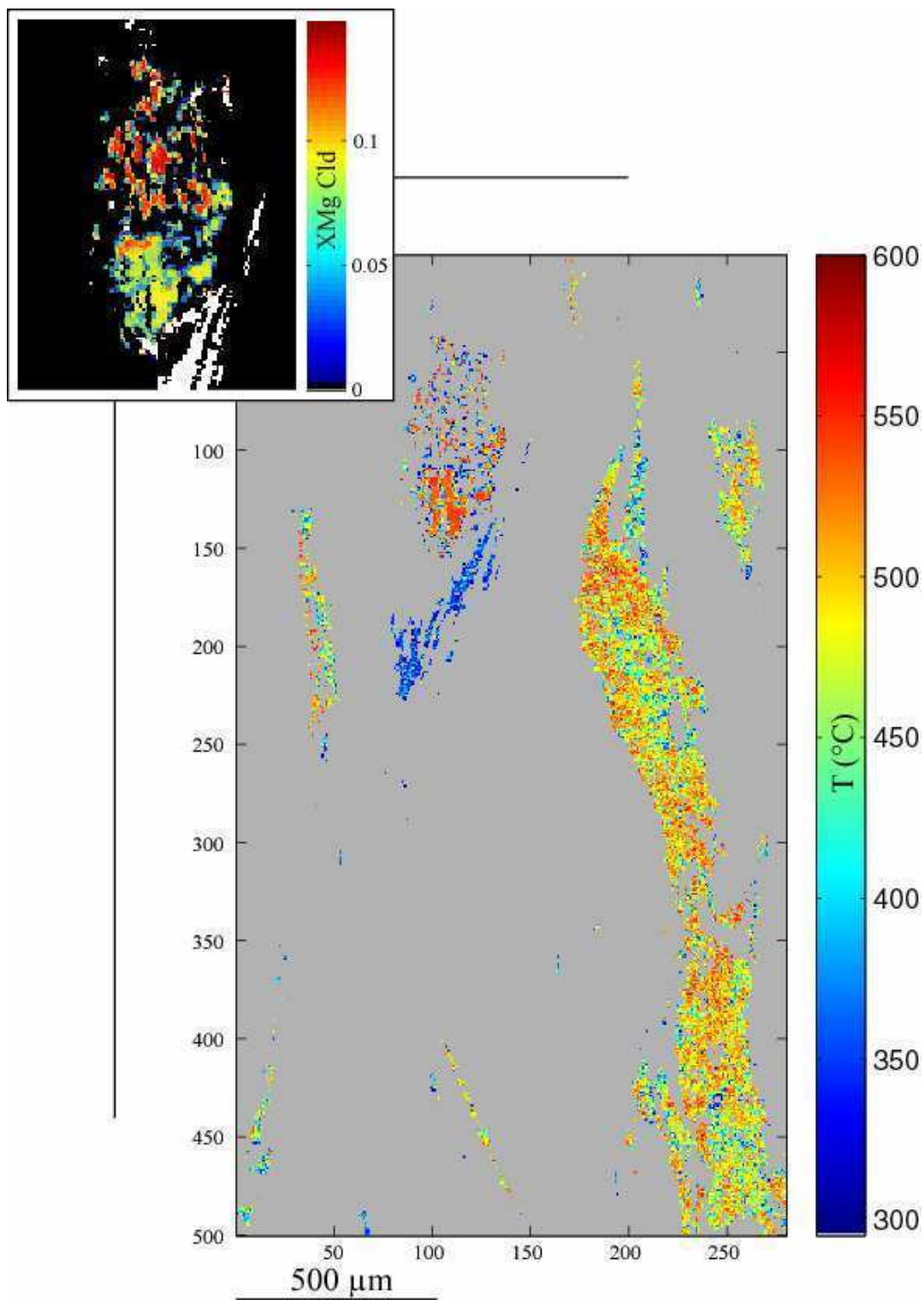


Figure 53 : carte de température de formation des chlorites et des chloritoïdes. La température de chaque pixel est estimée par interpolation linéaire à partir des résultats P-T issus des calculs automatiques de multi-équilibre Chl-Cld. Seuls les Cld présentant un $XMg < 0.1$ s'équilibrent avec les Chl, les Cld possédant un XMg élevé ne sont donc pas représentés sur la carte de T.

proche de la bande de cisaillement est déstabilisée. Cela souligne une fois de plus le rôle de la déformation dans la cinétique des réactions. Les derniers Cld cristallisent vers 350 °C autour des Cld de moyenne T et en remplacement des Cld de haute T qui se désagrègent du fait de leur trop grand déséquilibre. Ils sont en équilibre avec les Chl relativement froides qui ont cristallisé dans la bande de cisaillement. La taille des domaines d'isotherme fournie quant à elle des informations sur les modalités d'exhumation de la roche. Que ce soit pour les Chl ou pour les Cld, la population de haute T (500-550°C) contient plus de pixels (surface plus grande) que la population de basse T (350-420 °C). On en déduit que l'échantillon de l'unité supérieure de Motalafjella a connue une exhumation avec une forte déformation pénétrative l'échantillon dans le domaine P-T délimité entre 7-10 kbar et 420-550 °C. Cela a activé la cinétique des réactions engendrant la cristallisation des phases Chl et Cld en nombre important jusqu'au ralentissement de l'exhumation vers 420 °C 7 kbar. Ensuite, la dernière phase d'exhumation a connu une déformation moins forte, cantonnée à des bandes de cisaillement moins pénétratives. Cela explique pourquoi la surface des phases de basse T est plus petite sur la carte de T.

- ***Equilibres Chl-Phg***

Nous avons ensuite utilisé la méthode de recherche automatique des équilibres de phase par la méthode des multi-équilibres sur les couples d'analyse Chl-Phg. Cent couples toujours sélectionnés au hasard et de façon homogène dans l'échantillon ont été testés. Les résultats sont représentés sur la figure 51. Sur l'image filtrée à 100 kJ, les résultats P-T se regroupent en deux nuages de points distincts. Plus on diminue la $\sum \Delta G^2$ d'acceptation d'équilibre, plus le nombre de points du nuage de plus hautes P et T diminue jusqu'à disparaître à 22 kJ. On retrouve donc des équilibres Chl-Phg dans un seul des deux groupes de points, vers 11 kbar 350 °C, voir 10 kbar 350 °C si l'on augmente encore le critère basé sur la $\sum \Delta G$. Compte tenu des résultats obtenus avec les équilibres Chl-Cld et connus dans d'autres roches métamorphisées dans les zones de subductions, nos estimations P-T semblent être à trop haute P, même si les barres d'erreurs entre les équilibres Chl-Phg et Chl-Cld se recoupent. Se pose alors la même question que lors de l'étude de l'échantillon de Sambagawa, est-ce que ces Phg de basse T sont un mélange mécanique (interstratifiées) avec des argiles ? Cela semble peu probable car les argiles ne sont pas stables à des T avoisinant les 350 °C.

Nous avons utilisé une nouvelle fois les algorithmes d'optimisation pour trouver quelles compositions de Phg seraient en équilibre avec plusieurs Chl et groupes de Chl représentatifs de l'histogramme de T. Notre algorithme permet de contrôler l'optimisation des paramètres. Ainsi, la Phg est optimisée pour des P ne s'éloignant pas trop des P calculées avec les équilibres Chl-Cld. Nous donnons également des contraintes à l'algorithme pour que la composition de la Phg calculée soit proche des compositions des Phg de l'échantillon. De nombreux essais d'optimisation sont nécessaires pour doser correctement les contraintes, c'est à dire pour obtenir des compositions de Phg les plus proches possible des Phg de l'échantillon tout en obtenant une somme des ΔG de réaction suffisamment faible. On calcule ensuite les distances chimiques adimensionnées entre une Phg obtenue par optimisation et chaque Phg de l'image. Ces distances D sont calculées dans un espace chimique à 6 dimensions dont les axes sont le XMs, XPrl, XCel, XPg, XPhl et XMg (fig. 54), avec l'expression suivante :

$$D = \sum_i^n \sqrt{c_i \cdot (XPP_{i,map} - XPP_{i,calc})^2}$$

où n est le nombre de pôles purs, $XPP_{i,map}$ la fraction de pôle pur d'un pixel, $XPP_{i,calc}$ la fraction de pôle pur calculée par optimisation et c_i un coefficient de pondération permettant d'influer sur le poids d'un pôle pur dans le calcul de D. On obtient alors une carte des distances des Phg de l'image à la Phg optimisée pour une Chl à des P et T données.

Ces images (fig. 55) soulignent les zones où les Phg sont le plus proche de l'équilibre thermodynamique avec la Chl et les conditions P-T testées. Elles permettent également de sélectionner un ou un groupe de ces pixels de Phg pour être en mesure de calculer les conditions P-T d'équilibre en utilisant un critère plus ou moins sévère sur ces distances. Toutes les Phg de l'image dont la distance à la Phg calculée est inférieure à notre critère sont choisies pour créer un masque (fig. 56) sur lequel on calcule une composition moyenne. On vérifie ensuite avec la méthode des multi-équilibres si cette composition moyennée sur le masque et la composition de la Chl utilisée pour l'optimisation sont bien à l'équilibre.

Les cartes de distances des Phg à la Phg optimisée (fig. 55) montrent que quelles que soient les Chl de l'image que l'on cherche à équilibrer, ce sont toujours les mêmes Phg moins riches en Si qui donnent la somme de ΔG le plus bas. On voit sur les exemples de la figure 56 qu'aucun des groupes de Phg sélectionnées (masques) ne sont à l'équilibre avec les Chl à 350 et 400 °C puisque la $\sum \Delta G^2$ minimum obtenue est supérieure à notre critère d'équilibre (22 kJ). Pour obtenir un équilibre, il est nécessaire de diminuer fortement le nombre de pixels des masques. De plus, plus les Chl sont de basse T, plus la $\sum \Delta G^2$ obtenue avec les Phg est

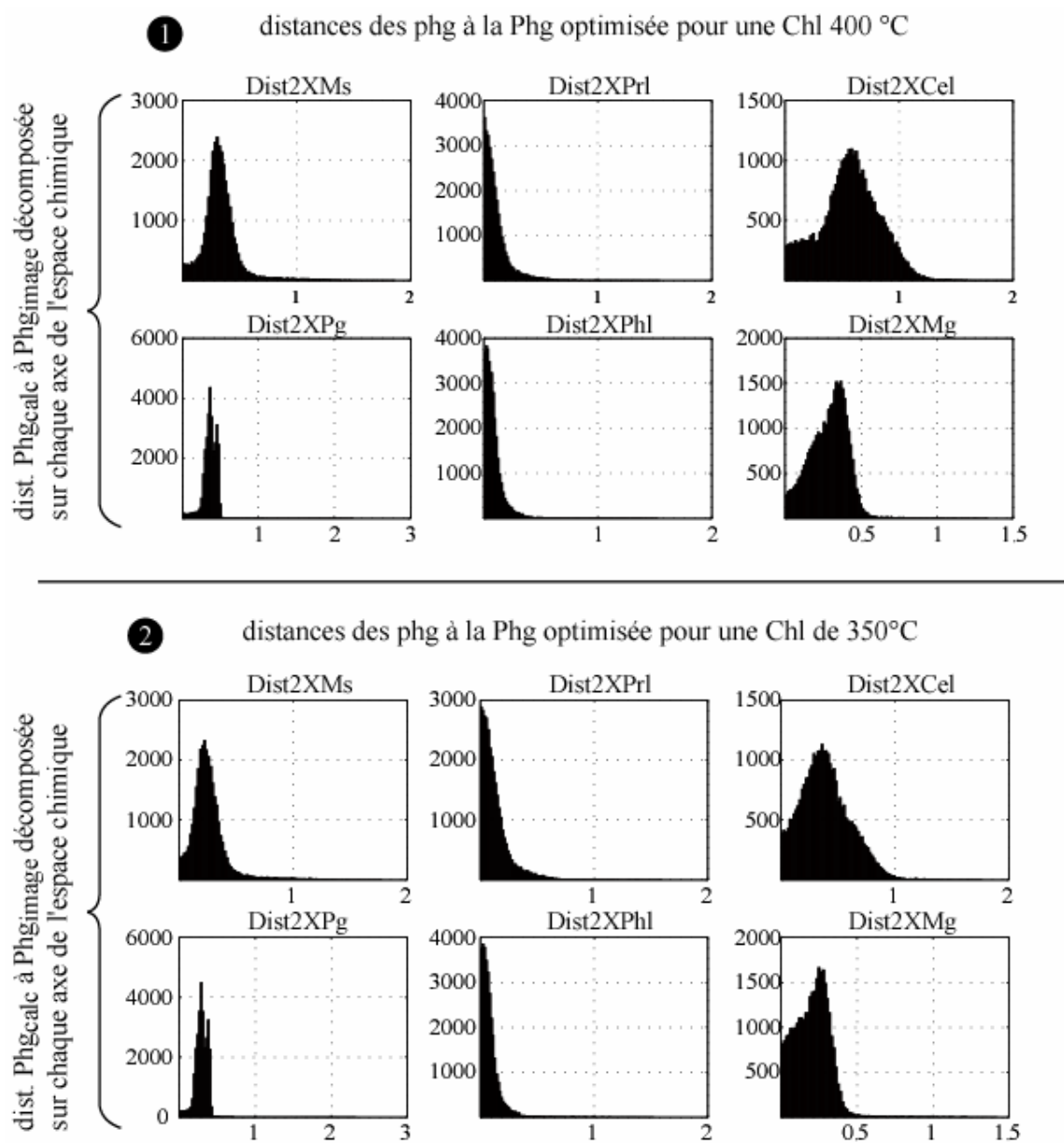


Figure 54 : histogrammes des distances de la Phg_{calc} aux Phg de l'échantillon dans l'espace XMs, XPrl, XCel, XPg, XPhl et XMg. (1) et (2) correspondent à deux Phg optimisées pour une Chl de 400°C et de 350°C.

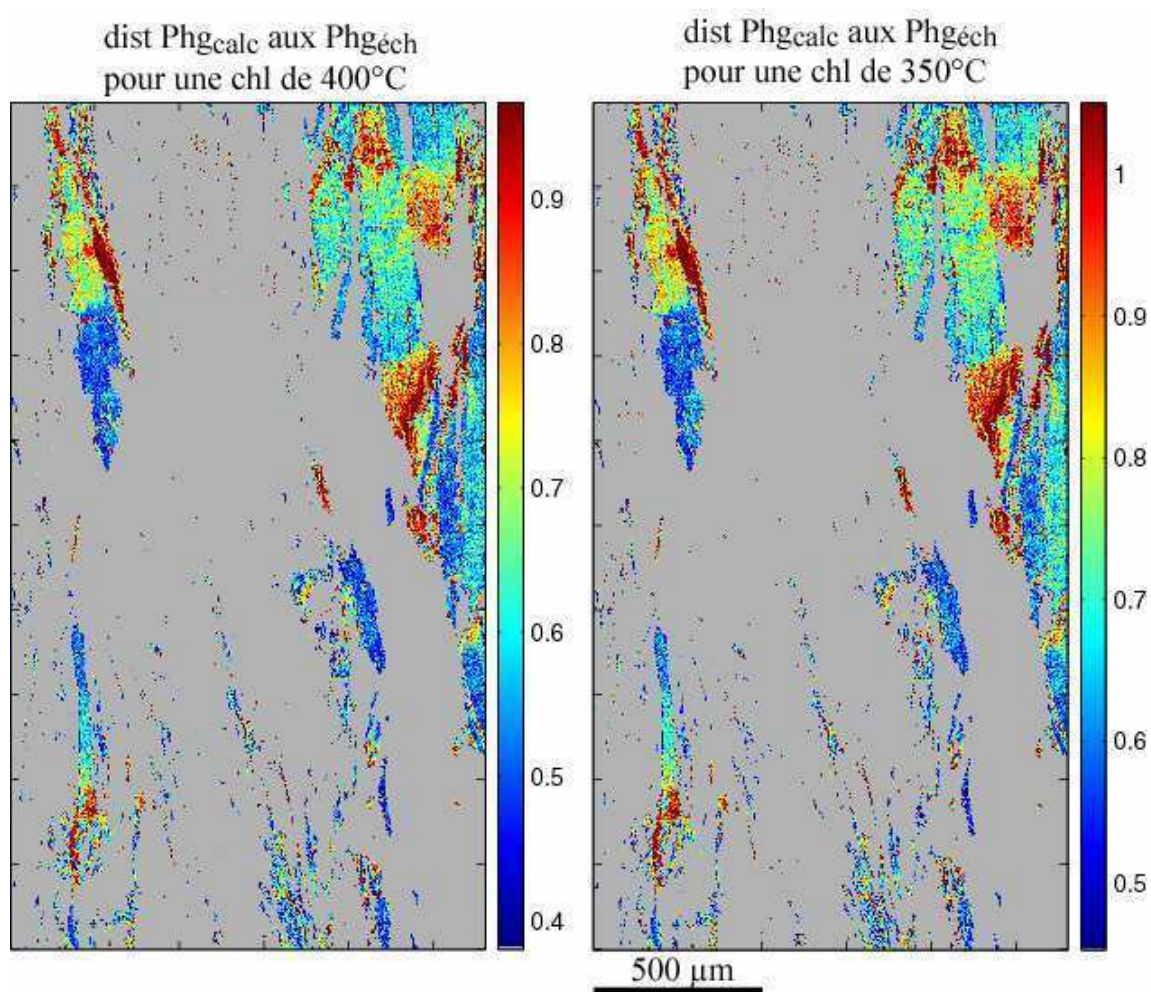


Figure 55 : distances adimensionnées entre deux Phg optimisées et les Phg de l'échantillon dans l'espace chimique XMs, XPrl, XCel, XPg, XPhl et XMg. Ces deux Phg ont été optimisées pour des Chl de 400 et 350 °C. Les Phg les plus proches de l'équilibre thermodynamique avec ces Chl de compositions chimiques significativement différentes sont quasiment les mêmes.

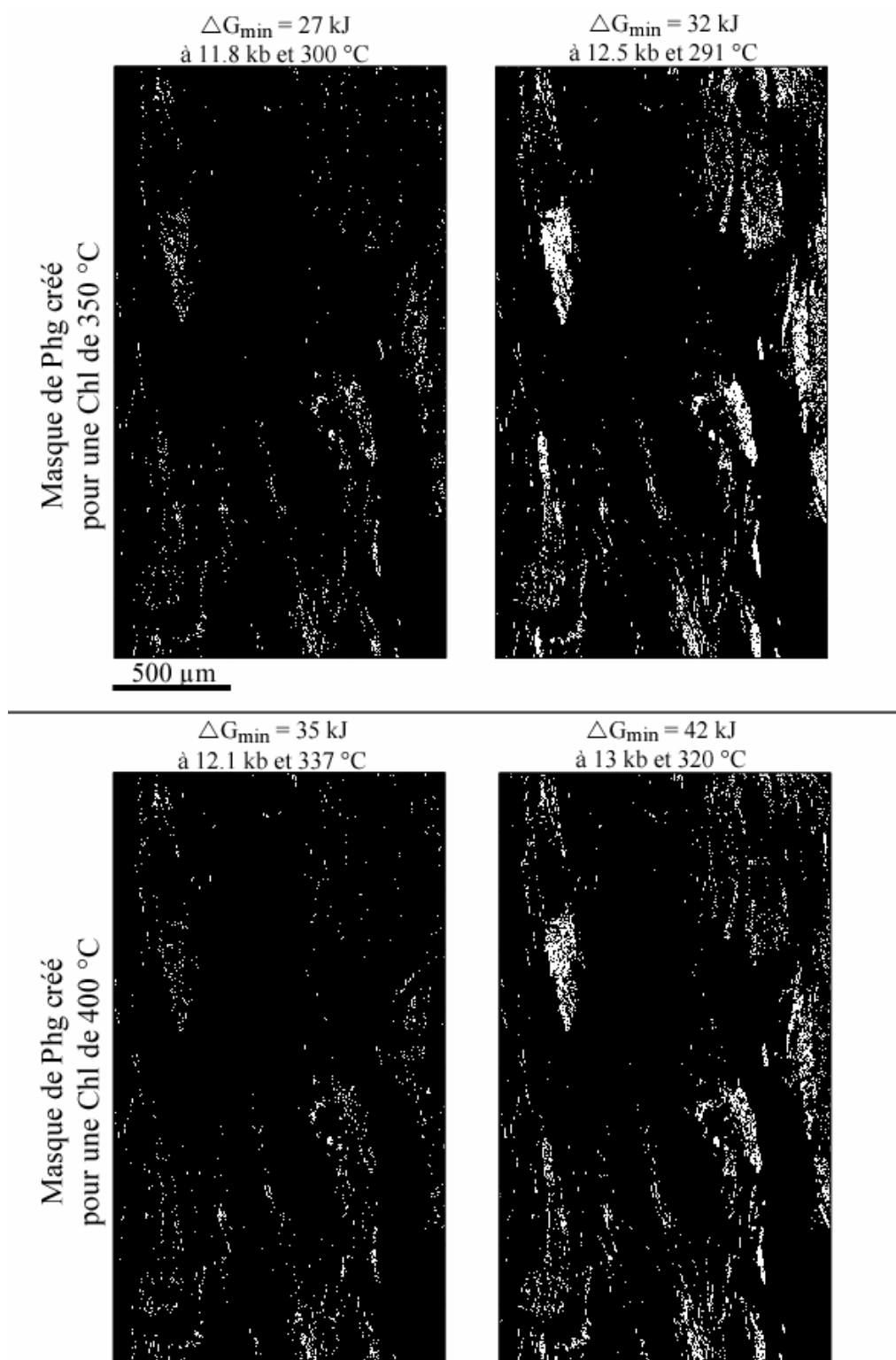


Figure 56 : masques des Phg les plus proches chimiquement d'un groupe de Chl de composition moyenne correspondant à des T de 400 °C et de 350 °C. Plus on augmente la quantité de pixels dans les masques, plus la $\Sigma\Delta G$ de réaction pour le couple $\text{Phg}_{\text{masque}} - \text{chl}_{400/350^\circ\text{C}}$ augmente. La $\Sigma\Delta G$ est également plus basse pour la Chl de plus basse T .

bas. Par conséquent, comme cela était attendu, les Phg pauvres en Si sont tardives. Elles sont en équilibre thermodynamique avec les Chl les plus froides vers 325-350 °C à plus de 10 kbar.

Ces résultats sont cohérents avec les calculs P-T automatiques (fig. 51). Les pressions obtenues sont beaucoup trop hautes. De même, nous n'arrivons pas à équilibrer les Phg riches en Si avec les Chl des images.

Avant de remettre en doute la validité des données thermodynamiques, il faut préciser que les ingénieurs microsonde ont effectué par erreur un mauvais réglage des spectromètres lors de la séance d'analyse. Après un premier passage de mesure des quatre premiers éléments produisant les quatre premières images RX, les spectromètres se règlent automatiquement afin d'analyser les quatre éléments suivants. Lors de cette étape, certains paramètres des spectromètres n'ont pas été réactualisés. Ainsi, les intensités mesurées des images pour les éléments Al, Ca, Fe et Mg montrent une déviation par rapport aux analyses des standards. Nous avons alors estimé et corrigé ces déviations pour chaque phase mais celle-ci augmente sensiblement les incertitudes sur la qualité de la quantification. Ainsi, il se peut que la correspondance entre les intensités mesurées des Phg et les intensités du standard des Phg soit mauvaise pour un ou plusieurs des 4 éléments analysés lors du deuxième passage.

En conclusion, l'étude de terrain combinée à l'approche pétrologique utilisant les cartes de composition élémentaires nous ont permis de proposer un *modèle géodynamique* de la formation d'Hecla Hoek. L'ensemble des estimations P-T est compilé dans un diagramme P-T (fig. 57). Les nouvelles données sont ajoutées aux plus anciennes de Hirajama (1988) et Agard *et al.* (2005). La technique des multi-équilibres a permis d'obtenir des résultats P-T très fins et continus pour l'unité inférieure schiste bleu (Agard *et al.* (2005)) et pour l'unité supérieure à partir des images RX et des calculs automatiques sur les couples Chl-Cld. Les chemins rétrogrades des deux unités se recoupent vers 6 kb - 375 °C. Ces conditions P-T indiquent que les deux *unités ont été juxtaposées aux alentours de 20 km de profondeur*. Les datations sur Phg de Dallmeyer *et al.* (1990) par la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de l'unité supérieure indiquent des âges de -470 Ma datant un refroidissement diachrone de l'ensemble de l'unité. La T à laquelle les deux chemins P-T convergent étant très proche de la T de fermeture de rétention de l'argon dans les Phg (350 ± 25 °C, Dodson (1973)), nous pouvons considérer que *les deux unités ont été accolées l'une à l'autre il y a environ 470 Ma*. La suite de l'histoire

géologique de Motalafjella a pu être retracée grâce à l'étude structurale. Un schéma de la mise en place des nappes est proposé (figure 58). Il débute vers 430 Ma, lorsque les unités métamorphiques sont déjà juxtaposées et que les sédiments ordovicien-silurien supérieur sont déposés en discordance sur le socle. La représentation sous forme de dôme métamorphique est ici supposée. A cause du recouvrement des glaciers, nous ne disposons pas d'une surface d'affleurement suffisante pour reconstituer la géométrie initiale de ces unités. Motalafjella a certainement gardé cette géométrie jusqu'au paléogène (du paléocène supérieur à l'oligocène inférieur) lorsque le mouvement transformant continent-continent en régime de transpression de direction NNE-SSO entre l'ouest du Spitzberg et le nord-est du Groenland débuta. Des failles lithosphériques inverses apparurent alors et créèrent des nappes de charriage se déplaçant vers le NNE. La mise à l'affleurement des unités schiste bleu et éclogitique est donc le résultat de ces chevauchements et de l'érosion.

L'originalité de notre approche est que l'on a pu reconstituer une portion de chemin rétrograde assez importante de toute une unité avec très peu de matériel ($2500 \times 1400 \times 5 \mu\text{m}^3$). Cela peut se montrer utile dans des zones comme le Spitzberg où une grande partie des affleurements est recouverte par les glaces. De plus, lorsque l'on retrace un chemin P - T à l'aide de différents échantillons, des erreurs peuvent être commises si l'hypothèse que ceux-ci aient connu la même histoire est fautive. Mais le principal intérêt est peut-être de montrer le lien entre les conditions P-T et la déformation, comme nous l'avons fait pour la métapélite de Sambagawa. Pour conclure, il serait judicieux d'acquérir une nouvelle image RX sur un autre échantillon de l'unité supérieure éclogitique pour vérifier que les interprétations dérivées de ce micaschiste sont bien transposables à l'ensemble de l'unité. Si la déformation apparaît de manière hétérogène dans l'unité, cela devrait influencer sur la forme des histogrammes des T de formation des phases d'un échantillon à un autre. Ainsi, le lien entre la forme des histogrammes et l'exhumation ne serait valable que localement. Cependant, les roches de la formation métamorphique d'Hecla Hoek, que ce soit pour l'unité inférieure ou supérieure montrent globalement toutes la même structure. On peut donc raisonnablement penser que l'interprétation faite sur cette métapélite est transposable à l'unité toute entière.

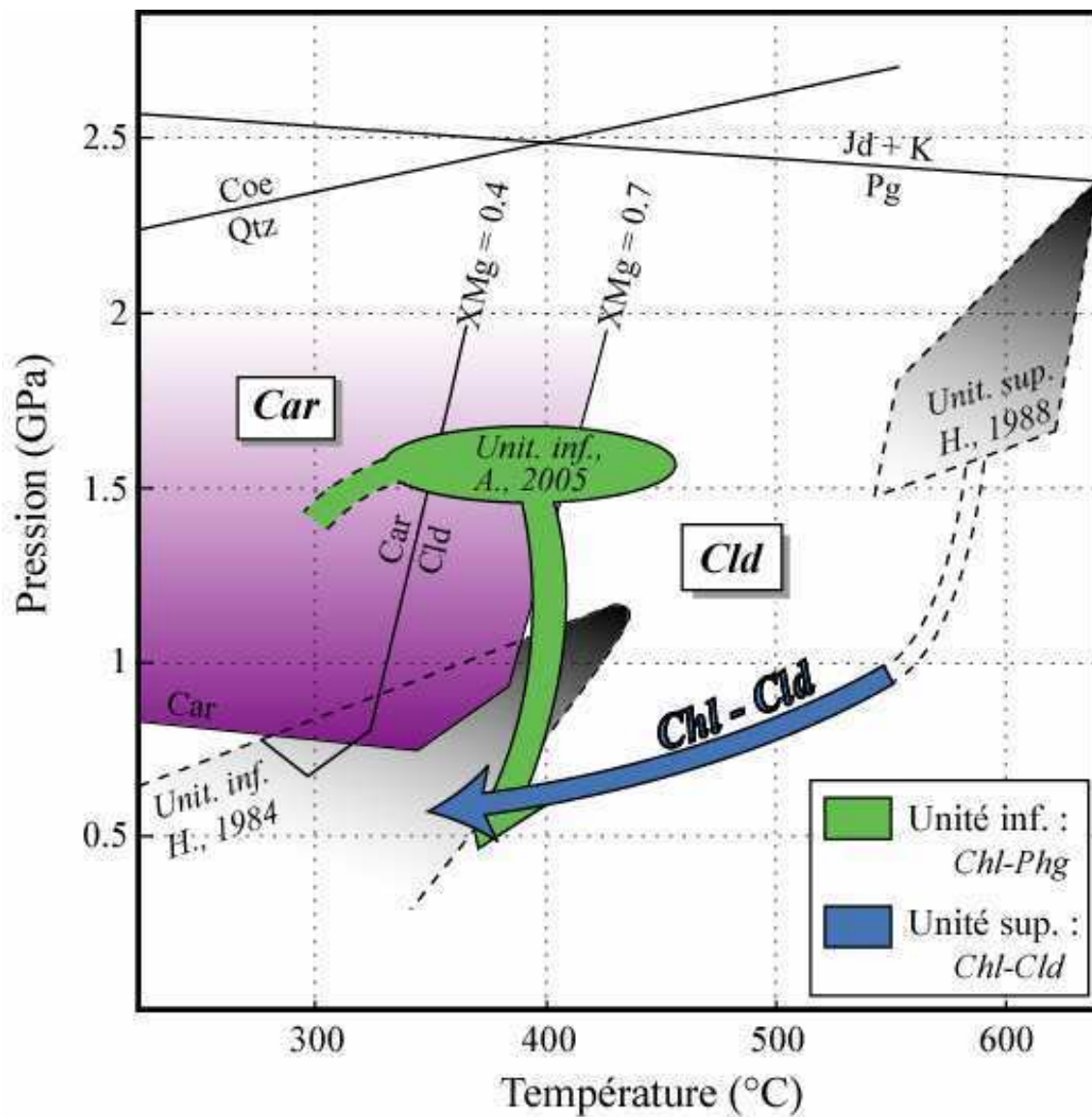


Figure 57 : estimations P-T des unités supérieures et inférieures de la formation Hecla Hoek. Ces estimations englobent les résultats peu contraints de Hirajima sur les deux unités (grisé) et ceux de Agard et al. sur l'unité inférieure (vert) calculés avec les équilibres Chl - Phg. Nos résultats issus des images RX et calculés à partir des équilibres Chl-Cld sont représentés en bleu. Les chemins P-T des deux unités se rejoignent vers 375 °C 6 kbar.

Antefolding reconstruction

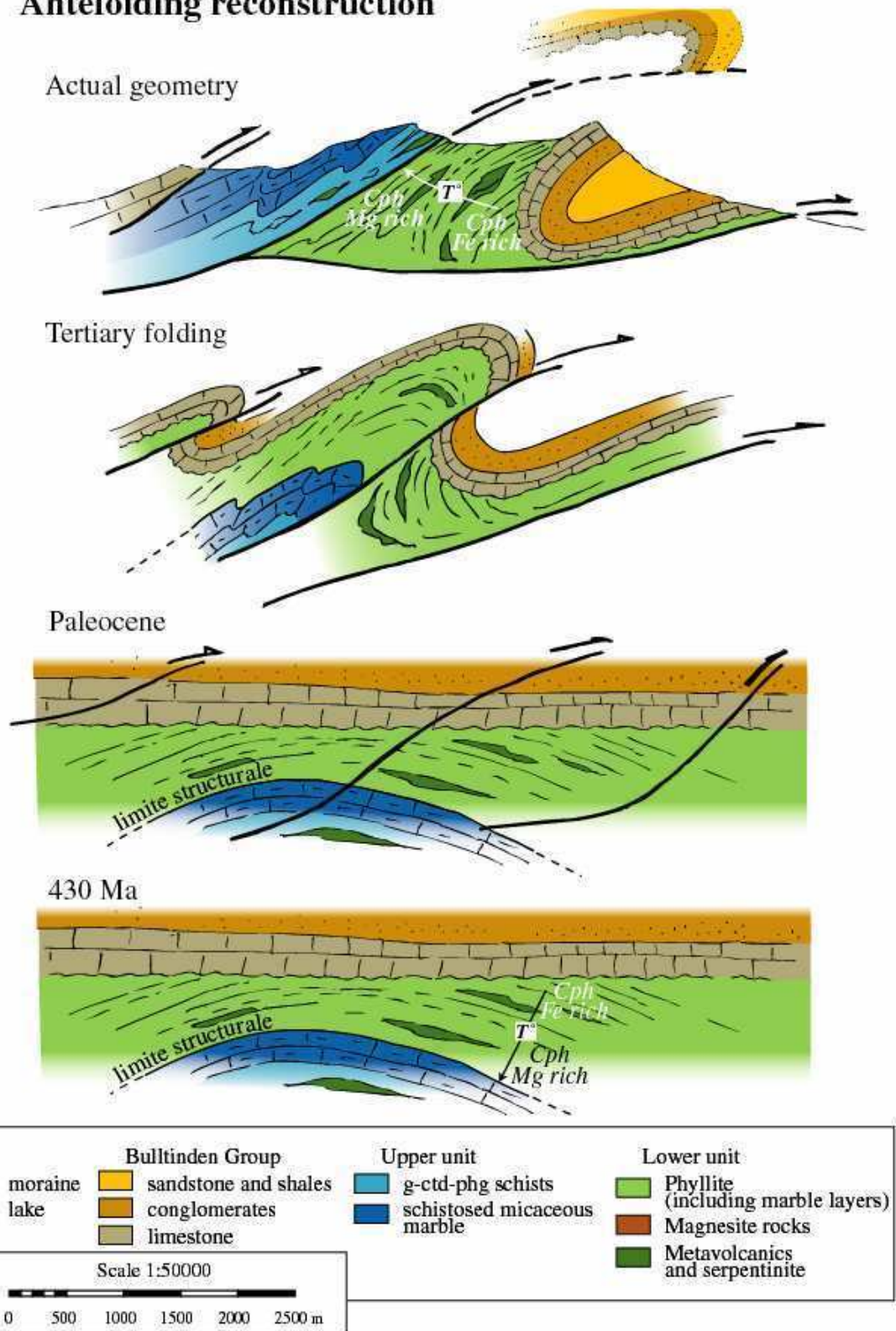


Figure 58 : modèle géodynamique de la mise en place des nappes de charriage lors de l'orogénèse paléogène (réalisé avec Loïc Labrousse)

PARTIE III

Application au domaine industriel : étude des argiles
utilisées pour le stockage de déchets nucléaires

Echantillons du CEA : Expérience du site Stripa et analogues

Cette thèse a été financée par une allocation de recherche *Emergence* de la région Rhône-Alpes. Ce type de bourse est alloué à des projets comportant des applications au domaine industriel. Le projet financé comportait une partie appliquée sur l'étude de matériaux constituant le champ proche d'un site de stockage de déchets radioactifs en collaboration avec le CEA. Ce dernier a mis à notre disposition des échantillons provenant de l'expérience analogique de stockage de Stripa décrite ci-dessous.

1. Présentation du dispositif expérimental de Stripa

Les expériences in situ de Stripa ont été menées conjointement par le CEA et le SKB (Suède) dans les années 1984 – 1990 avec pour objectif de simuler les premiers stades d'évolution d'une barrière ouvragée (BO) argileuse généralement utilisée pour le stockage des déchets radioactifs. Celle-ci a été placée sous gradient thermique en milieu granitique, resaturée par des fluides et mise en présence d'une corrosion active. Ces expériences ont permis d'étudier l'évolution d'une barrière ouvragée sur 4 ans, de suivre le cycle du fer et de la silice dans un stockage ainsi que les couplages fer/silice/argile à partir d'une argile de référence, l'argile FoCa7 (tab. 6). Une bonne compréhension de l'évolution du fer et de la silice est essentielle, puisque les déchets nucléaires sont vitrifiés et enfermés dans un conteneur et un surconteneur en acier. Caractériser le cycle du fer à travers les interactions fer/argiles revient donc à identifier d'une part l'impact de la corrosion d'un sur-conteneur sur les propriétés de rétentions et de confinement de la barrière ouvragée, et d'autre part, l'effet des argiles sur la corrosion métallique.

Le dispositif expérimental de Stripa est schématisé sur la figure 59. La BO de forme cylindrique est constituée de briques (argile FoCa7 compactée). Les jointures entre ces briques vont être des chemins préférentiels pour les fluides venant du granite encaissant. Cette BO est soumise à un gradient de T. Le corps chauffant placé dans le conteneur en acier impose une T de 170 °C au centre du cylindre et de 80 °C à la limite BO / granite. Ce dispositif est placé à 350 m de profondeur. La P après resaturation est estimée à 10-12 bars.

Composition minéralogique de FoCa7		
Interstratifiés kaolinite / smectite		80%
kaolinite libre	$Si_2Al_2O_5(OH)_4$	4%
quartz	SiO_2	6%
goethite	$FeO(OH)$	6%
calcite	$CaCO_3$	1.4 %
hématite	Fe_2O_3	0.25 %
gypse	$CaSO_4$	0.4 %

Tableau 6 : composition minéralogique du matériau argileux composite FoCa7. Analyse minéralogique globale acquise par DRX quantitatifs (Coulon, 1989).

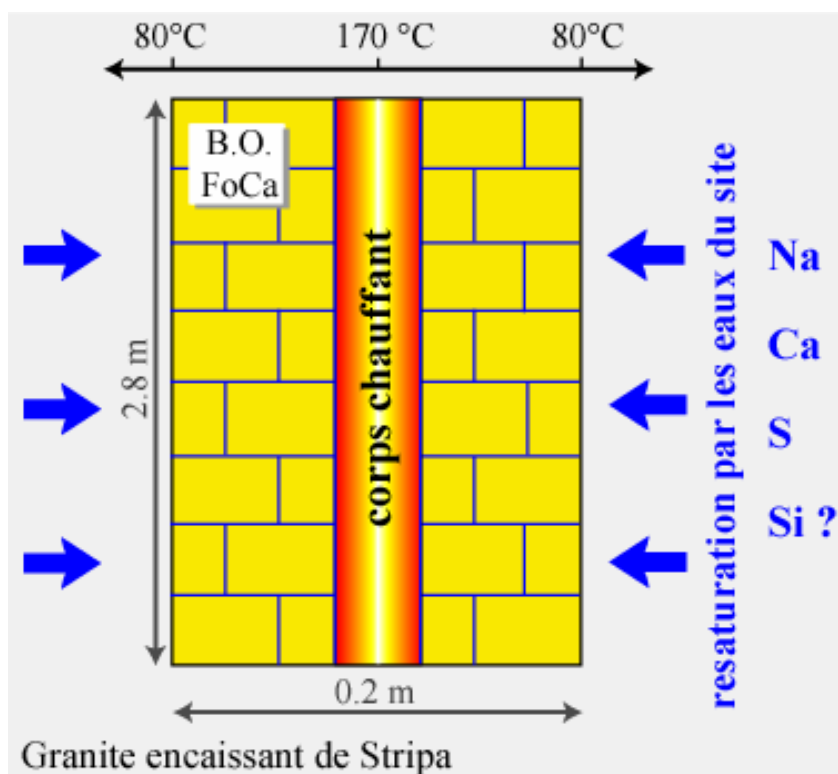


Figure 59 : principe et configuration expérimentale de Stripa. B. O. : barrière ouvragée constituée de briques d'argile FoCa7.

2. Interprétations des images RX de la simulation analogique

Le CEA a mis à notre disposition 3 échantillons. Deux d'entre eux sont issus directement de l'expérience de Stripa, le dernier provient d'une expérience similaire. Ces argiles ont des caractéristiques physiques différentes des échantillons que l'on étudie habituellement. La faible cohésion du matériau empêche le polissage classique à 20 μm , et donc l'observation en lumière transmise, rendant plus difficile le repérage des zones à l'échelle sub-millimétrique avant analyse à la microsonde. Lors de l'acquisition d'images RX sur ces argiles, nous avons été confronté à un problème technique lié à leur forte hygroscopicité. Analyser des lames minces d'argile est délicat, car celles-ci dégazent lorsqu'elles sont placées sous une cage à vide de microsonde. Pour deux de nos lames minces dont l'épaisseur dépassait le mm, il n'a pas été possible d'obtenir un vide suffisant pour que la microsonde puisse fonctionner. Lors d'une autre séance microsonde, nous avons absorbé les gaz contenus dans l'argile sous une cloche à vide. Malheureusement, la fixation de la lame sur le porte échantillon a été trop longue (en raison de sa forme non conventionnelle) et l'échantillon s'est réhydraté à l'air.

Nous n'avons pu acquérir des images que pour un seul des échantillons. Il s'agit de celui provenant d'une expérience assez proche de celle de Stripa (fig. 60). Il est lui aussi constitué à partir de l'argile de référence FoCa7 (tab. 6). FoCa7 contient 84 % de matériaux argileux dont 80 % d'interstratifiés de kaolinites et de smectites dans des proportions 50/50. La majeure partie des smectites est constituée de beidellites dioctaédriques compensées par du Ca et dont le fer est présent sous forme ferrique (Gin *et al.* (2001), Coulon (1989), Papillon *et al.* (2003)). Notre échantillon est constitué de 3 couches (fig. 60 et 61) : deux couches claires d'argiles compactées entre lesquelles est intercalée une couche sombre constituée d'argiles mélangées à des sphérules de fer métal, responsables de la coloration. Cette couche sombre contient également des nodules d'argile claire. Le fer en poudre ajouté et mélangé au coeur de l'échantillon est un analogue du conteneur en acier. L'ensemble a été soumis pendant 1 an à la percolation de fluides puis placé pendant trois ans en milieu confiné, à une température de 25°C. L'échantillon est donc issu d'une expérience très proche de celle de Stripa, la différence venant de la structure du fer métal et du gradient de température subi par l'échantillon. Les éléments suivants ont été imagés : Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K. Les images ont pour dimension 700*300 pixels avec un pas de 3 μm , soit 2.1*0.9 mm² (fig. 63 et 64). La zone choisie comprend la limite argile claire / argile sombre incluant des nodules. Il y avait un

Banc de percolation forcée sous pression hydraulique (100 bars)

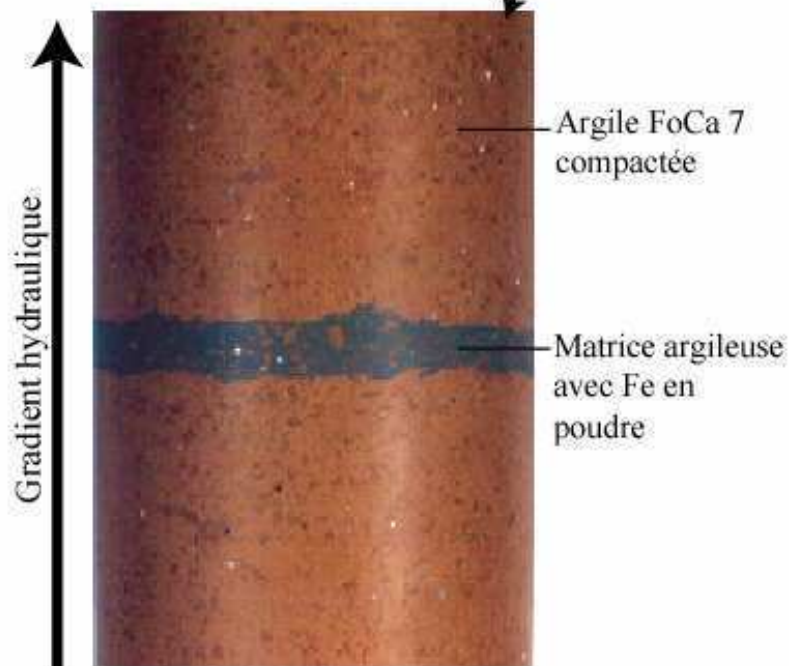
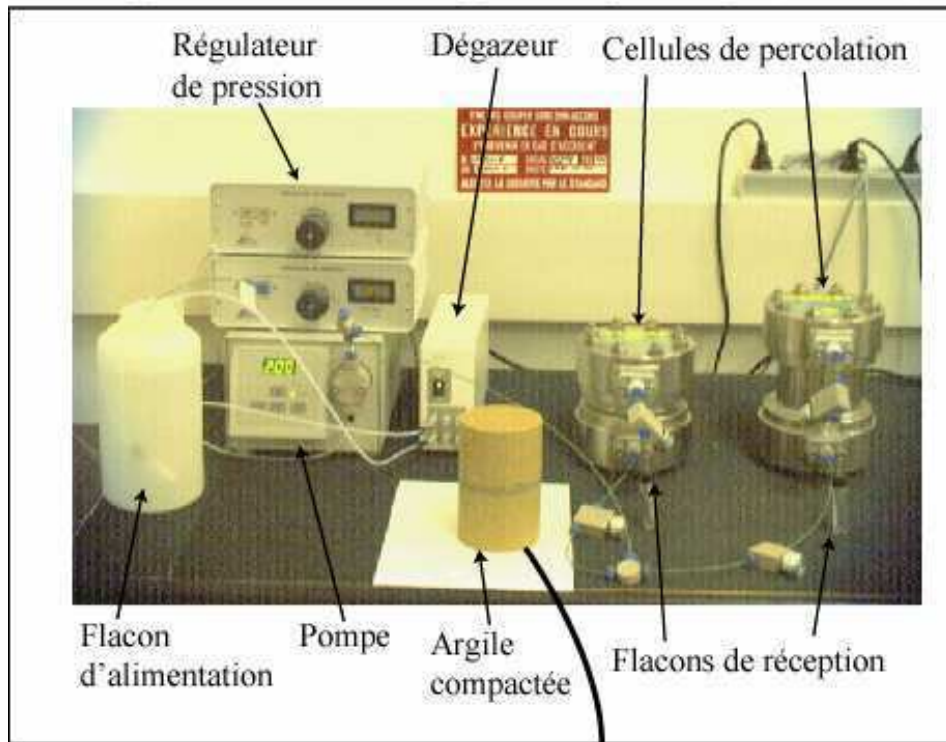


Figure 60 : dispositif expérimental soumettant un échantillon d'argiles compactées à la percolation forcée de fluides pendant 1 ans. L'échantillon subit un gradient hydraulique de 100 bars. Sa température est homogène et maintenue à 25°C pendant toute la durée de l'expérience. Il est ensuite placé dans un milieu confiné toujours à 25°C pendant 3 ans.



Figure 61 : numérisation de la section mince provenant de l'échantillon analogue aux argiles de Stripa. Le rectangle blanc correspond à la zone sur laquelle des images RX ont été acquises.

risque que la taille des minéraux argileux ($1\ \mu\text{m}^2$) rende notre méthode inadaptée. En effet, la taille du spot d'analyse étant supérieure à $1\ \mu\text{m}$ à une intensité de 100 nA ($3\text{-}4\ \mu\text{m}$), on pouvait s'attendre à obtenir des images très bruitées, où l'on n'aurait pu distinguer de structures dans le cas où les échanges chimiques se produiraient sur des distances très courtes ($\approx 1\ \mu\text{m}$). Or, on voit clairement sur les images en pourcentage de poids d'oxyde (fig. 63 et 64) une répartition élémentaire structurée à l'échelle de la dizaine de microns, aussi bien dans la matrice que dans les nodules. Les sphérules de fer métal ($\text{Ø}10\ \mu\text{m}$) sont très bien discernables, notamment sur la figure 64 avec une échelle de couleurs adaptée. Ces images RX sont donc parfaitement exploitables et riches en informations sur le comportement des majeurs pour une échelle allant du μm à celle de quelques mm.

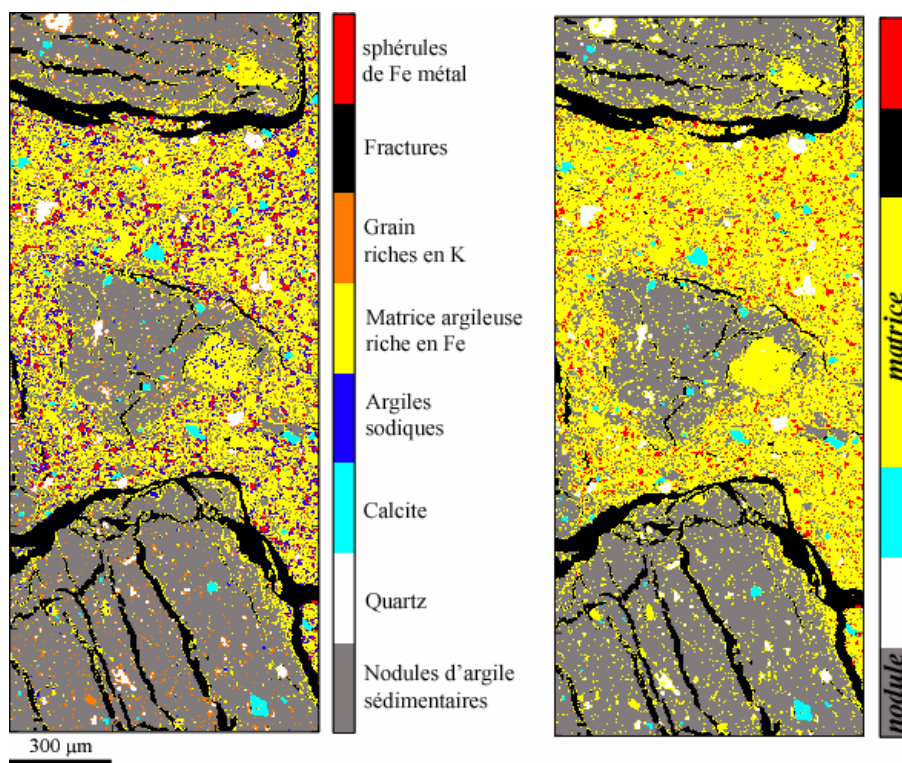


Figure 62 : image des masques des phases présentes dans l'échantillon du CEA. Sur l'image de gauche, l'analyse statistique a fait des sous groupes dans la matrice argileuse.

2.1. Interprétation qualitative

La première étape du traitement consiste à créer avec clusterKmeans, les masques des phases présentes. Le logiciel a identifié (fig. 62) les nodules, la matrice, les fractures, ainsi qu'un certain nombre de minéraux accessoires (quartz, calcite, fer métal). Il a également créé des sous-groupes dans la matrice en différenciant des argiles un peu plus riches en Na et K. Une fois les masques créés, nous quantifions les images RX afin d'obtenir la composition des argiles (fig. 63 et 64). Une première observation montre dans les nodules argileux des gradients de concentration perpendiculaires aux fractures et dans une moindre mesure, aux limites des grains. Les variations chimiques spatiales les plus importantes sont localisées au niveau de deux grandes fractures (une dans chaque nodule). Une vérification à la loupe binoculaire indique que ces gradients chimiques sont en fait artificiels, ils correspondent à des zones où l'état de surface des argiles s'est dégradé (zones grisées transparentes sur la figure 63). Le fer quant à lui semble avoir un comportement différent des autres éléments. Il est

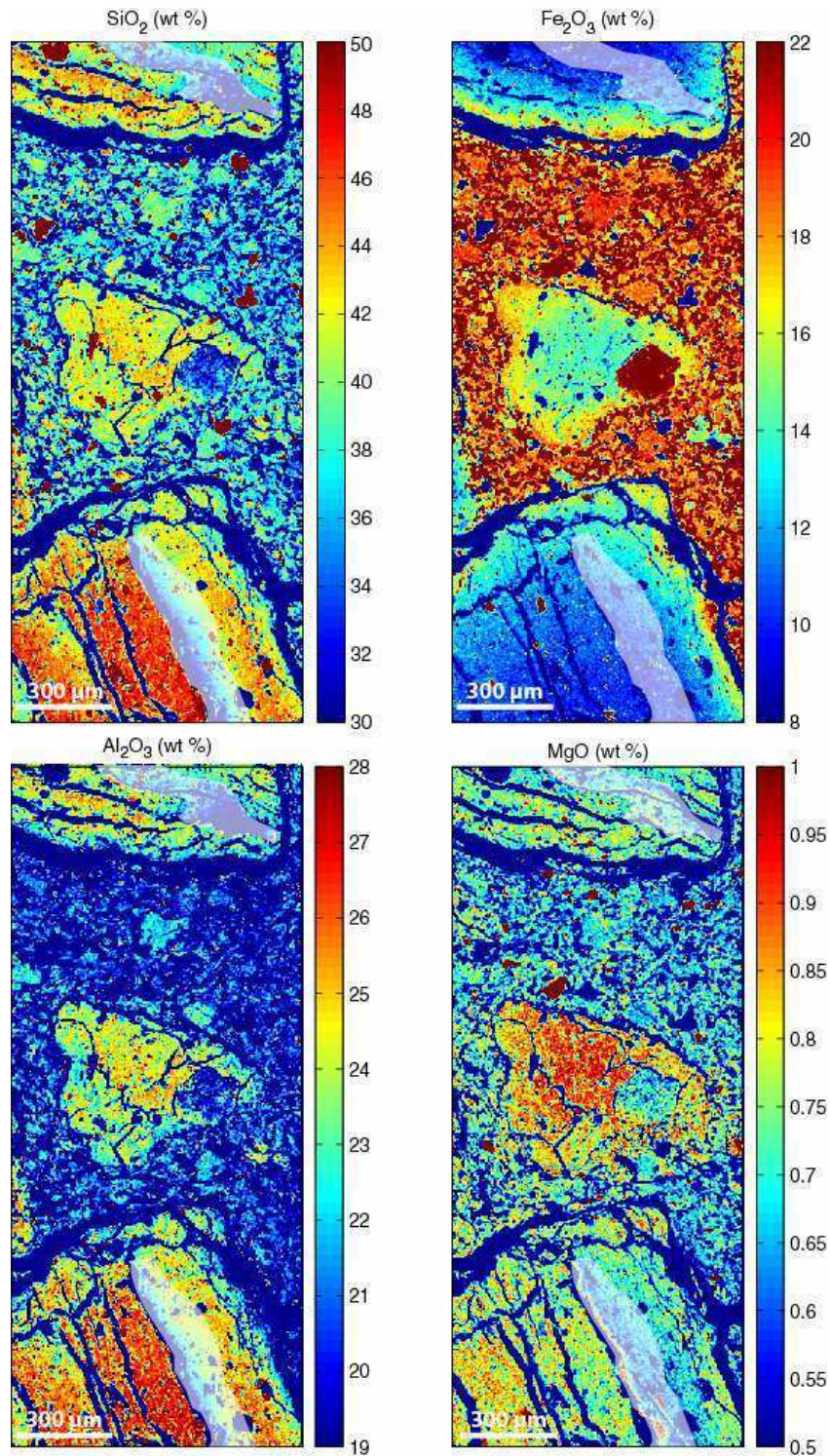


Figure 63: images des oxydes SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 et MgO (en poids pourcents) de l'échantillon provenant de l'expérience analogique du CEA équivalente à celle de Stripa. 3 nodules d'argiles sont visibles en haut, au centre et en bas de l'image. Les zones rouges riches en Fe_2O_3 correspondent à la matrice argileuse. Les zones dont l'état de surface est mauvais sont recouvertes d'un film grisé transparent.

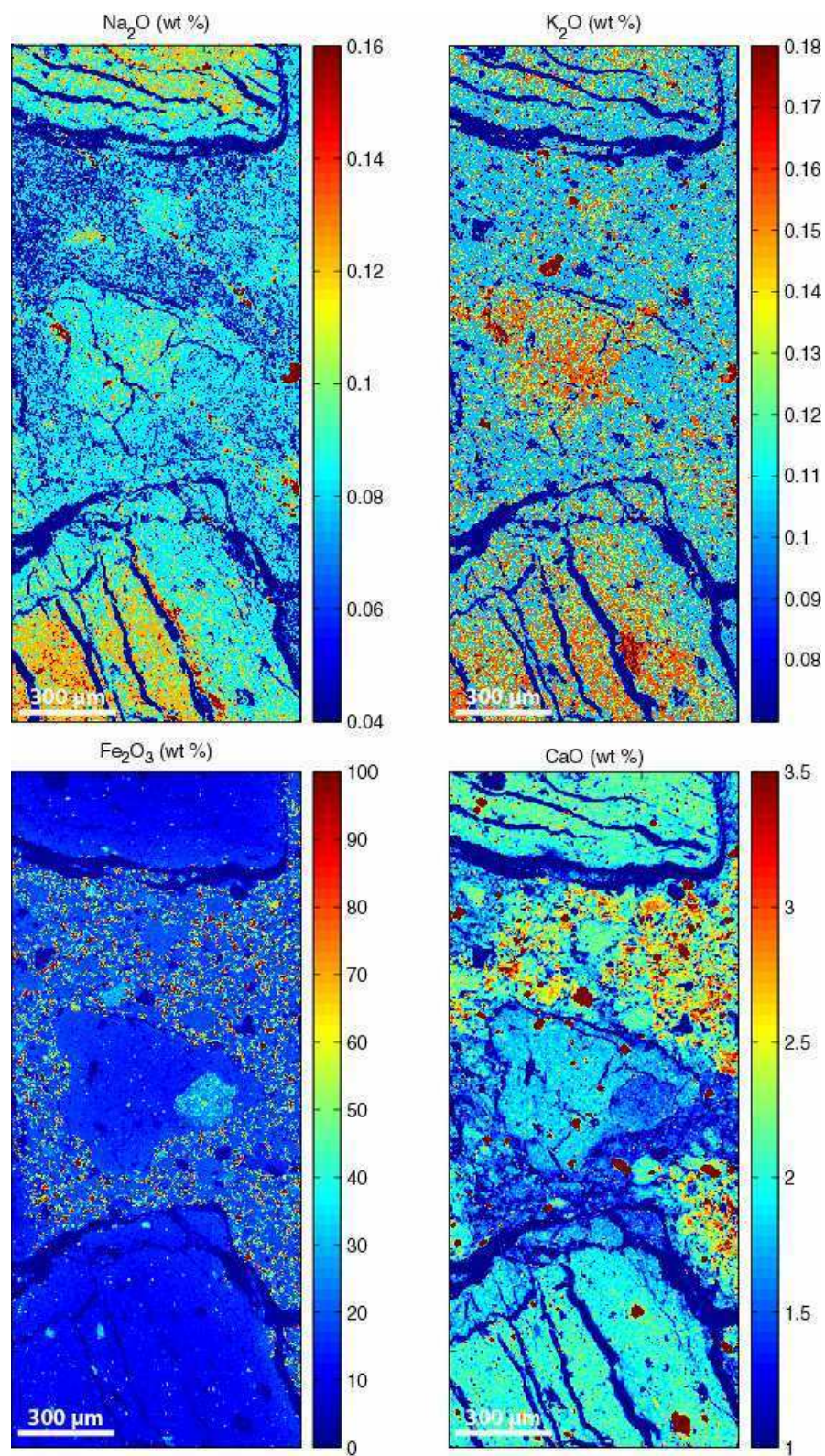


Figure 64: images des oxydes Na_2O , K_2O , CaO (en poids pourcents) de l'échantillon provenant de l'expérience analogique du CEA. L'image du Fe_2O_3 met ici en évidence les sphérules de fer métal.

essentiellement concentré aux bordures des nodules (gradients perpendiculaires aux bordures). Ces migrations d'éléments sont plus difficiles à visualiser dans la matrice compte tenu de la taille des grains. On distingue tout de même dans les grains mesurant entre 50 et 100 μm des zonations chimiques entre les cœurs et leurs bordures. Les fluides qui ont percolé dans l'échantillon ont dû emprunter des chemins préférentiels comme les fractures ou des zones à perméabilité variable. L'image du calcium en est peut-être l'illustration puisqu'elle met en évidence une forte concentration de cet élément dans des zones bien précises de la matrice correspondant peut-être à des chemins préférentiels des fluides. Sur l'image du Fe_2O_3 , la matrice ressort très nettement et beaucoup plus qu'avec n'importe quel autre élément. Les sphérules métalliques bien visibles sur la figure 64 se sont oxydés au contact des argiles et des fluides, libérant du Fe en solution. Au départ de l'expérience, la teneur en Fe de la matrice argileuse était identique à la teneur en Fe des nodules argileux. Cette matrice a donc une porosité assez élevée puisque toutes les argiles qui en font partie montrent après 4 ans d'expérience une teneur en Fe_2O_3 élevée. La moyenne de Fe_2O_3 sur les argiles de la matrice étant de 37.7 % (en poids pourcent d'oxyde) contre 20.7 % dans les nodules. Ce qui est particulièrement remarquable, c'est le front de diffusion du fer entre la matrice et les nodules. Le fer a diffusé dans les nodules de manière centripète sur environ 150 μm . Le centre du nodule de taille intermédiaire entouré par la matrice au centre de l'image a même été atteint par la diffusion du Fe. Les fractures de petite taille vers les bordures des nodules semblent influencer sur le comportement du Fe en permettant la formation de fronts de diffusion plus larges.

2.2. Approche quantitative

De manière plus quantitative, nous avons pu calculer le nombre de cations par site tétraédrique et octaédrique pour 11 oxygènes sur chaque pixel d'argile. Ceci permet de caractériser plus précisément le type d'argiles qui se déstabilisent et cristallisent. Pour ce calcul de formule structurale, nous considérons que le fer est entièrement sous une forme oxydée (ferrique) compte tenu des analyses préexistantes réalisées au mössbauer sur FoCa7. Nous montrons par exemple sur la figure 65 la somme octaédrique des cations. Le cœur des nodules d'argile n'ont pas ou peu subi de transformations chimiques. Ils montrent des contenus en cations proches de 2, ce qui est en accord avec la nature beidellitique et kaolinitique des argiles de départ. Par contre, les argiles plus riches en fer ont une somme

octaédrique plus élevée. L'histogramme (fig. 66) montre une valeur moyenne de 2.20 et des valeurs pouvant atteindre plus de 2.4. Cela signifie que les argiles assimilent le Fe dans leurs sites octaédriques et ont tendance à se transformer en argiles de plus en plus trioctaédriques. Le fer présent dans les feuillets octaédriques de l'argile FoCa7 de départ est exclusivement sous forme ferrique. Par contre, nous ne connaissons pas le degré d'oxydation du fer assimilé dans les feuillets pendant l'expérience. Une cartographie des conditions redox de ces argiles sera réalisée en mars 2006 sur la ligne ID-24 de l'ESRF.

Il est possible de définir des pôles purs et de calculer des fractions de pôles purs pour chaque analyse comme cela est fait classiquement pour les roches métamorphiques. Pourtant, cette approche est ici plus difficile, car il existe un grand nombre de pôles purs possibles pour les argiles, qui montrent une variabilité chimique très importante. Nous avons alors développé de nouveaux logiciels capables de réaliser une analyse en composantes principales (ACP) sur les phases observées sur les images RX. Pour l'échantillon étudié, nous avons effectué une ACP sur les analyses d'argiles uniquement. La figure 67 en présente les résultats sous forme graphique en 2 et 3 dimensions. Les pourcentages de variabilité des 3 premières composantes principales sont respectivement 41.2%, 20.7%, et 18%. Les coefficients de corrélation pour la composante 1 sont de 0.6 avec Fe, -0.55 avec Si, et -0.47 avec Al. Pour la 2^{ème} composante principale, c'est le Ca qui est de loin le plus concerné par cette variabilité, avec une corrélation de 0.8, puis le Mg à 0.43. La géométrie du nuage des pixels telle que nous l'observons par cette ACP ne peut néanmoins pas se résumer à une simple addition de processus physico-chimiques qui créent différentes sources de variabilité plus ou moins hiérarchisées. Les structures, ensembles de pixels qui ressemblent à des pseudopodes radiaux, sont en partie la marque du spot d'analyse mesurant à la fois une argile et une autre phase. Quant au cœur même de ce nuage des pixels d'argile, il est pour l'essentiel dirigé selon la première composante principale, bien que l'on puisse voir figure 67 que sa structure propre semble plus complexe qu'un simple nuage ellipsoïdal. La compréhension fine de cette répartition demande une investigation plus poussée que celle que nous avons pour l'instant conduite.

Plutôt que de continuer à travailler dans la représentation en composantes principales, revenons au diagramme triangulaire Si – Al – Fe+Mg, plus classique et d'interprétation plus aisée. Nous y avons reporté (fig. 68) toutes nos analyses ainsi qu'un certain nombre de pôles purs susceptibles d'être présents. On y retrouve les structures de pseudopodes, qui sont le résultat d'un mélange mécanique entre argiles et quartz, fer métal ou oxydé, et des oxy-

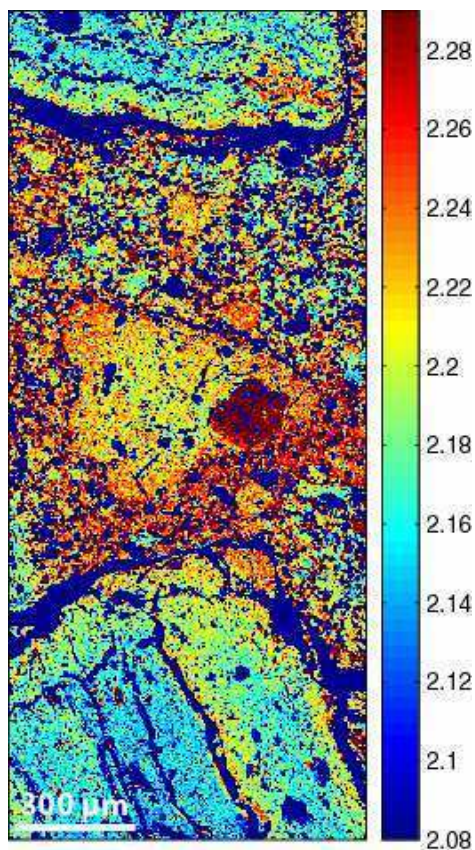


Figure 65: images de la somme octaédrique des argiles ($Al^{VI} + Fe^{3+} + Mg + Mn$) de l'échantillon du CEA. Les argiles dont la somme octaédrique est égale à 2 sont dioctaédriques et celles dont la somme est égale à 3 sont trioctaédriques.

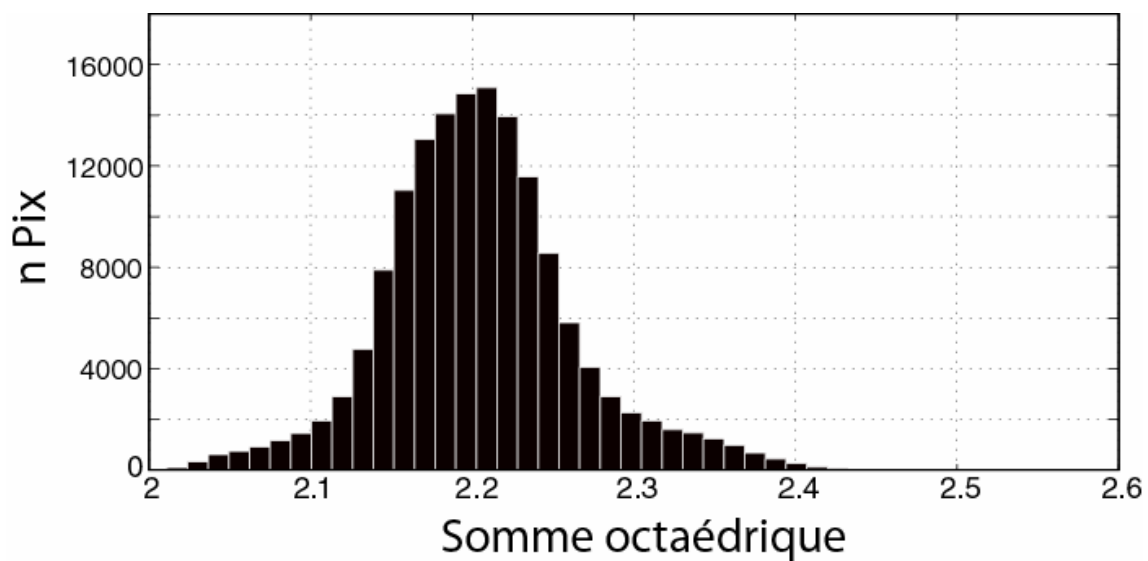


Figure 66 : histogramme de la somme octaédrique des argiles ($Al^{VI} + Fe^{3+} + Mg + Mn$).

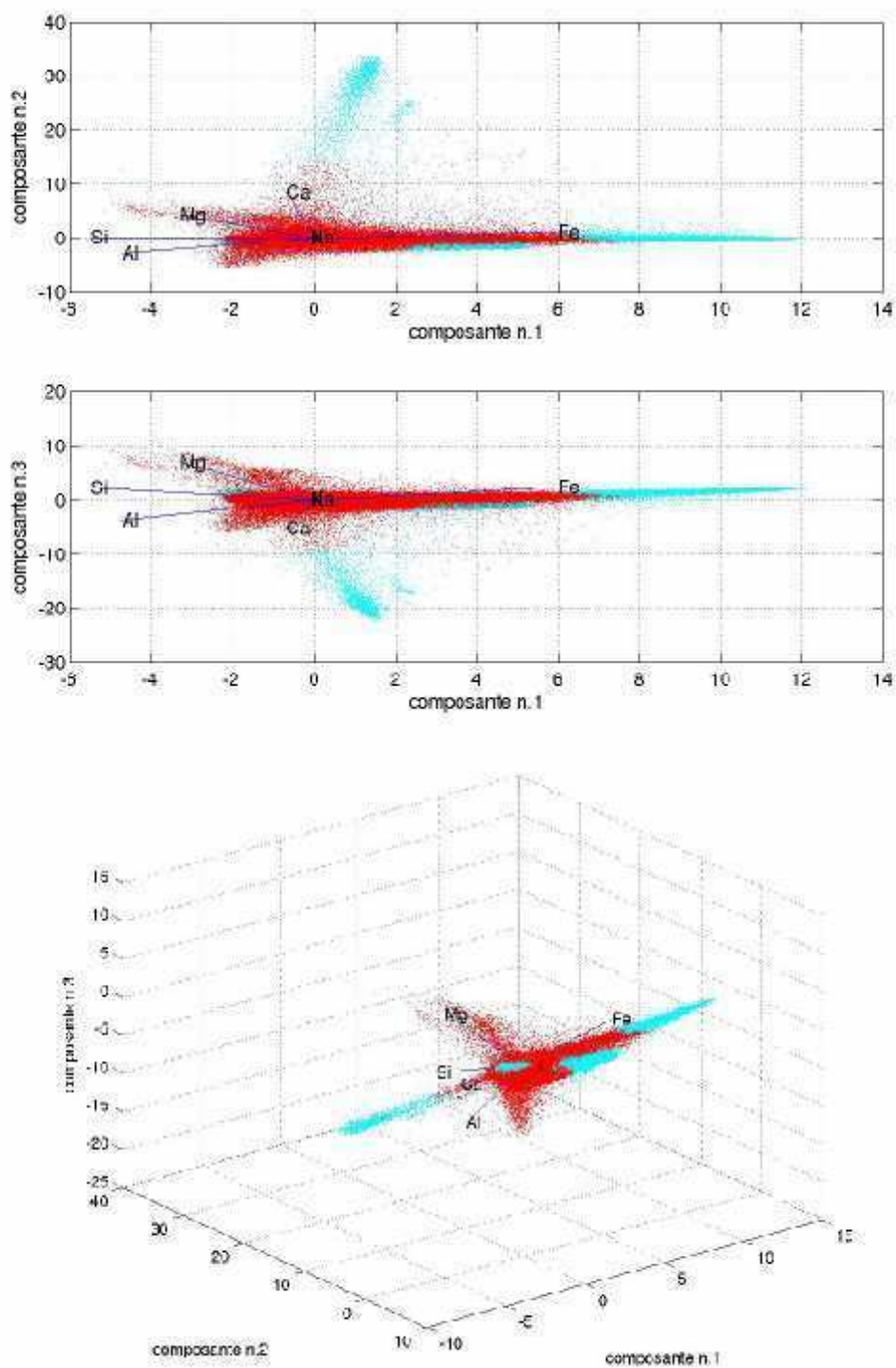


Figure 67: résultats des analyses en composantes principales en 2D et 3D sur l'ensemble des pixels. En rouge sont représentées les analyses des pixels classés comme argiles, et en bleu le reste des pixels. Les axes élémentaires sont également représentés.

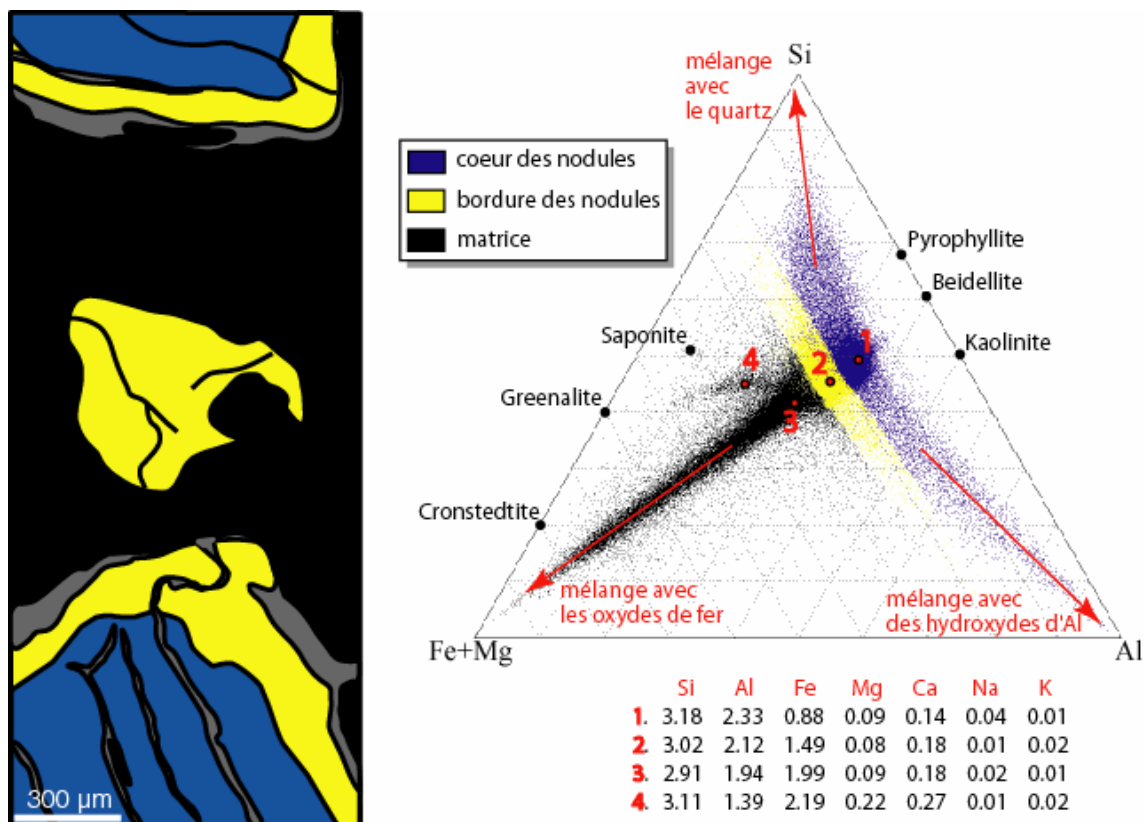


Figure 68: diagramme ternaire Si – Al – Fe + Mg représentant nos analyses d'argiles. Sur le diagramme ont été reportées en noir des compositions de pôles purs et en rouge quelques compositions représentatives des zones principales de l'image.

hydroxydes d'aluminium. La signification exacte de ces mélanges nécessiterait une investigation à une échelle inférieure au micromètre. Néanmoins, il semble raisonnable de considérer que la contamination vient du fait que le spot d'analyse mesure à la fois les argiles et les micrograins de métal, de quartz ou autres minéraux. Nous avons également identifié sur ce diagramme les argiles du cœur et de la bordure des nodules, ainsi que celles de la matrice. On voit que la répartition de ces 3 types d'argiles dans ce diagramme est essentiellement dictée par la quantité Fe+Mg, ce que l'on peut éventuellement aussi observer via l'ACP. On voit également que les argiles du cœur des nodules représentatifs de la composition des argiles de départ ont une composition intermédiaire entre une beidellite et de la kaolinite, ce qui est compatible avec les analyses faites sur la fraction argileuse de la littérature. Ce diagramme met également en évidence la formation d'une nouvelle argile matérialisée par le point rouge n° 4 (fig. 68). Cette argile a été localisée dans la matrice. Sa composition se rapproche du pôle pur greenalite. Le fait de ne pas savoir sous quelle forme le Fe (Fe^{2+} ou

Fe^{3+}) est assimilé par les octaèdres des argiles n'a pas d'incidence sur le positionnement des analyses dans ce diagramme ternaire. Lors du calcul des formules structurales des argiles, le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ influe sur la quantité de lacunes mais pas sur le rapport des éléments.

2.3. Quantification de la diffusion du Fe dans les nodules

Dans cette étude, nous ne pouvons pas appliquer les approches thermodynamiques utilisées pour les roches métamorphiques (Partie II), car les propriétés thermodynamiques des argiles (en particulier les modèles de solution solide) sont mal connues. En revanche, nous avons pu quantifier le phénomène de diffusion que l'on observe très bien sur les images du fer. La coupe 1-1' du Fe_2O_3 visible sur la figure 71 ressemble parfaitement à un profil de diffusion, avec des « plateaux » à forte concentration autour de 27-30 % de Fe_2O_3 et des plateaux bas autour de 10 et 17 %. Ces fortes concentrations sont observées dans la matrice alors que les plus faibles concentrations correspondent à la composition des coeurs des nodules. La bordure des nodules forme une zone de transition entre ces niveaux de concentrations. Cette distribution indique clairement que l'incorporation du Fer dans les argiles est contrôlée par la taille des particules. Les plus fines (matrice) ont une composition homogène et sont riches en Fe. Les particules de tailles intermédiaires présentent une zonation de bordure mais le coeur est plus riche en Fe que la composition initiale. Enfin, les nodules les plus gros présentent également une zonation de bordure mais leur coeur n'est pas affecté par l'enrichissement en Fer. Ces observations indiquent clairement que les zonations observées sont le résultat de processus de diffusion (et non de cristallisation). La forme et la taille de cette zone nous ont permis de remonter au coefficient de diffusion du Fe dans les nodules argileux. Pour cela, nous avons utilisé deux approches.

2.3.1. Equation de la diffusion dans le cas d'une sphère homogène (modèle 3D sphérique)

Dans une première approche, nous avons utilisé un modèle 3D sphérique en résolvant en 1 dimension l'équation de la diffusion pour un cas particulier. Si l'on assimile les nodules de l'échantillon à des sphères, on peut alors utiliser la solution de l'équation de la diffusion pour une sphère homogène à un instant t_0 et située dans un milieu infini (Carslaw et Jaeger, 1946).

L'équation est la suivante :

$$C(r \leq a, t) = C_{ext} + 2a \cdot \frac{C_{ext} C_0}{\pi r} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \cdot e^{\frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2}}$$

où a est le rayon de la sphère, r la position le long du rayon, t le temps, $C(r,t)$ la concentration dans la sphère pour un point situé à une distance r du centre à un instant t , C_{ext} la concentration à l'extérieur de la sphère, C_0 la concentration initiale dans la sphère et n un indice dans le développement limité.

Nous avons programmé sous Matlab un script résolvant cette équation pour une sphère et un coefficient de diffusion de notre choix. Celui-ci trace des profils de diffusion à l'intérieur de la sphère. La figure 69 montre des profils calculés pour une sphère de 0.3 et 1 mm de diamètre correspondant aux nodules de petite et de grande taille de l'image. Les courbes à 4 jours, 4 semaines, 4 mois et 4 ans permettent de suivre l'évolution de la diffusion au cours du temps. On compare ensuite ces profils au profil mesuré 1-1' afin d'ajuster le coefficient de diffusion des nodules. Avec cette méthode, le D_{Fe} le mieux adapté est de $2.5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les nodules argileux.

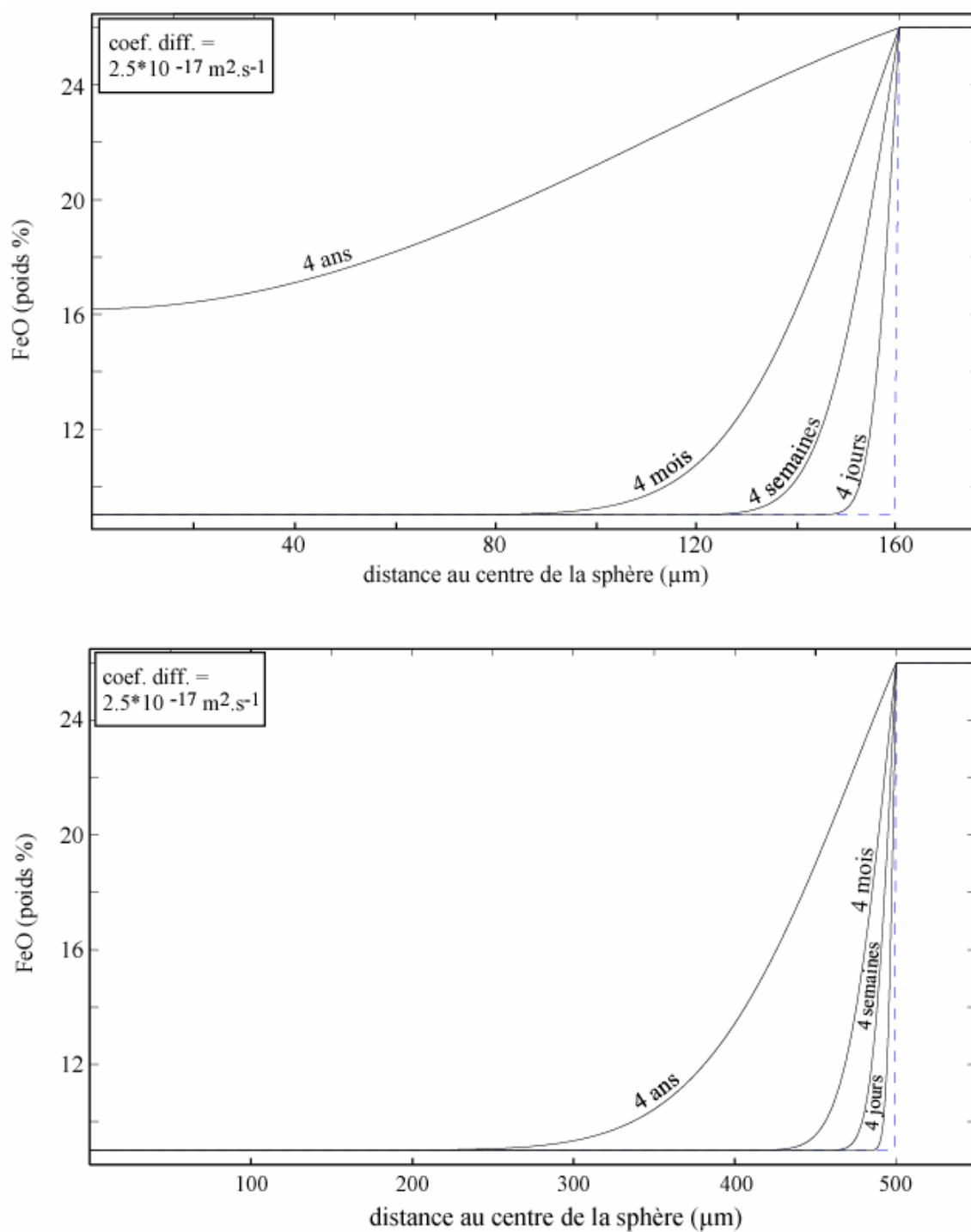


Figure 69 : évolution sur 4 jours, 4 semaines, 4 mois et 4 ans d'un profil de diffusion dans deux sphères de rayon respectif de 150 et 500 μm . Ces profils sont calculés à partir de la loi de la diffusion pour un coefficient de diffusion de $2.5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3.2. Modélisation numérique 2D par éléments finis

Nous avons ensuite créé sous FEMLAB 3.0 (logiciel COMSOL AB, version juin 2004) un modèle numérique 2D par éléments finis. Les trois nodules visibles sur les images RX ont été redessinés à l'échelle (fig. 70). Le maillage est affiné au niveau des nodules et plus spécialement aux interfaces nodule / matrice et nodule / fracture. La simulation calcule la diffusion du Fe pour une période de 4 ans, soit le temps écoulé lors de l'expérience analogique. La matrice et les nodules sont considérés comme homogène chimiquement à t_0 . La concentration en Fe_2O_3 dans la matrice est fixée à 32 (poids %) au cours du temps. Cela implique que la production du Fe à partir des sphérules de fer métal et sa diffusion dans la matrice est instantanée et ne dépasse pas la valeur finale observée. La concentration initiale dans les nodules est estimée à 10% de Fe_2O_3 . Elle correspond à la concentration observée au cœur des nodules sur les cartes de composition. Le cœur ne semble pas atteint par la diffusion, il est donc un bon témoin de la chimie initiale. La concentration aux limites du système est constante et fixée à 32 % de Fe_2O_3 . L'équation utilisée dans le modèle numérique est :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(-D\nabla c) = R$$

où c est l'espèce (Fe), t le temps, D le coefficient de diffusion, et R le taux de réaction. Nous connaissons l'état initial et final du système ainsi que le temps écoulé entre ces deux états. L'inconnue que nous cherchons à estimer est le coefficient de diffusion du Fe (D_{Fe}) dans les nodules argileux. Nous avons alors joué sur ce paramètre afin de se rapprocher le plus possible de l'état final observé sur les cartes de composition. Après plusieurs essais, nous sommes arrivés à un D_{Fe} de $5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nous comparons sur la figure 71 le profile de concentration en Fe mesuré avec celui calculé à partir du modèle numérique. La correspondance entre les deux est satisfaisante. L'on voit que le Fe a atteint le centre du nodule de plus petite taille à cause de son plus petit rayon. Nous reproduisons également la dissymétrie du gradient entre les nodules du haut et du bas en modélisant une fracture à laquelle on a attribué un coefficient de diffusion plus rapide que dans les nodules ($5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Il s'agit de la fracture décrite précédemment qui semble influencer sur le comportement du fer.

Les deux méthodes testées donnent des estimations de D_{Fe} très proches. Le modèle numérique 2D a pour avantage de pouvoir prendre en compte les fractures et de modéliser les

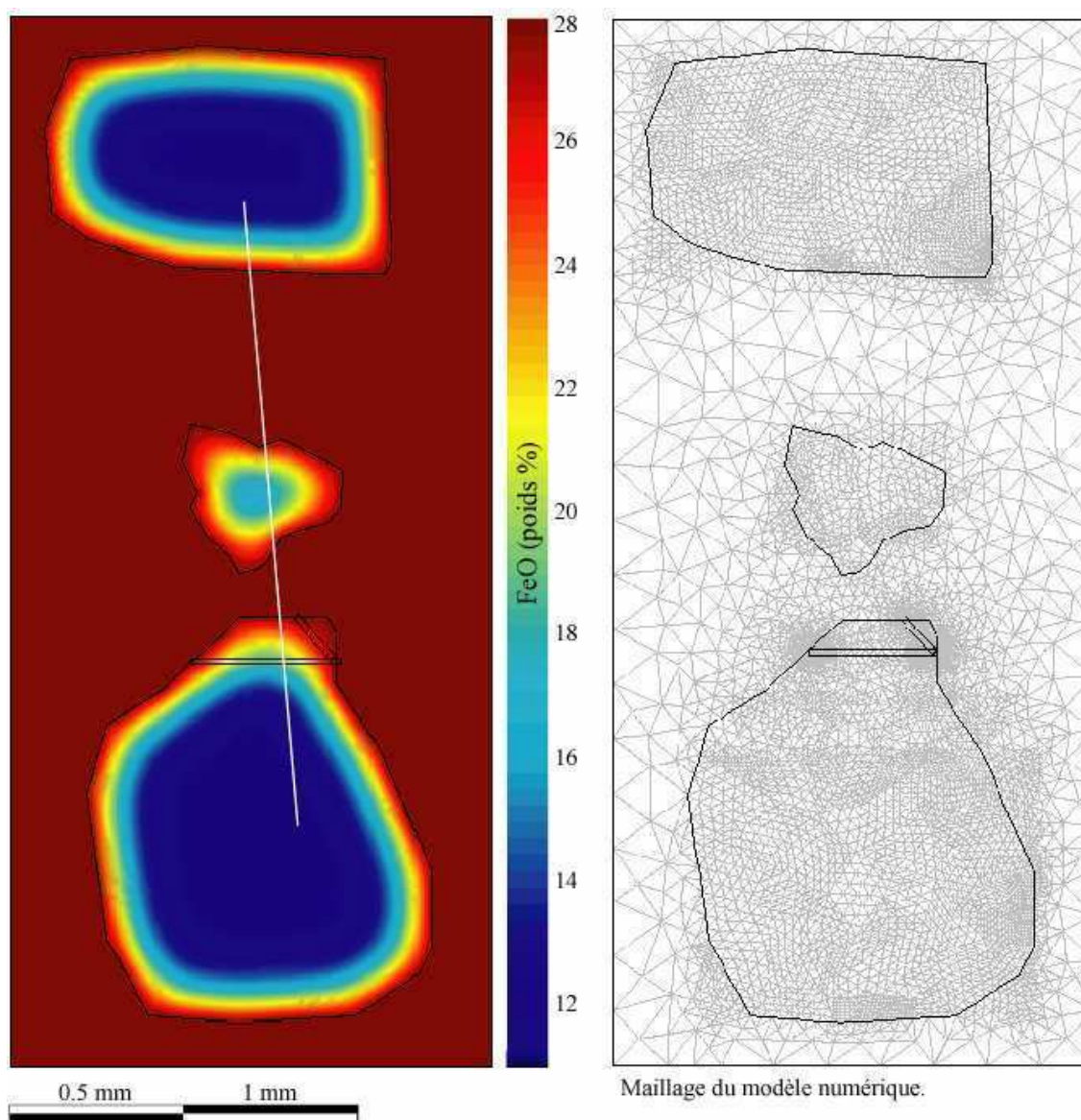


Figure 70 : modélisation numérique de la diffusion du fer depuis une matrice argileuse vers l'intérieur de nodules d'argiles. Cette image représente l'état du système après 4 années. A t_0 , la concentration en Fe_2O_3 était de 10 % dans l'ensemble des nodules. La concentration dans la matrice (32 %) reste fixe au court du temps. Le coefficient de diffusion estimé est de $5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

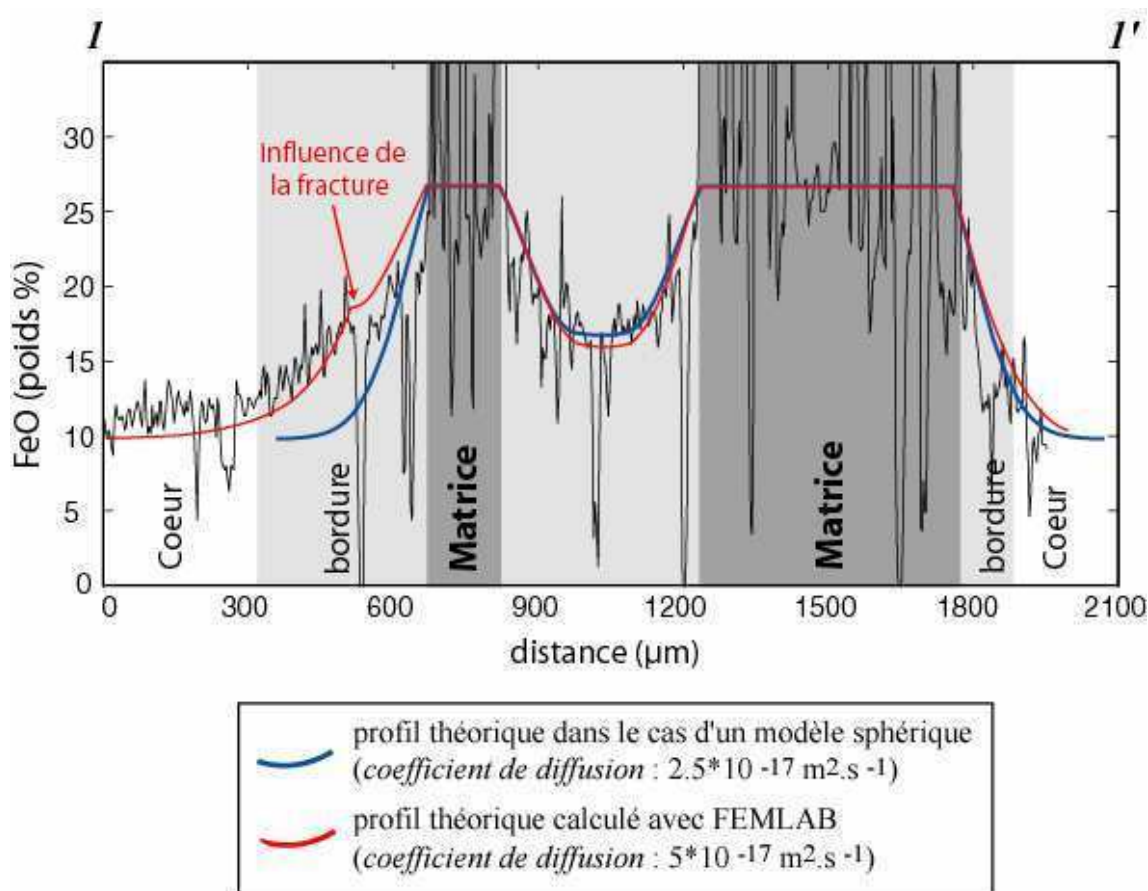


Figure 71 : coupe I-I' réalisée sur l'image du Fe₂O₃ mettant en évidence la diffusion du Fe de la matrice argileuse vers les nodules. Sont également comparés les profils de diffusion du Fe calculés avec FEMLAB et à partir de l'équation de la diffusion résolue pour un système sphérique. La modélisation de la fracture observée sur l'image RX permet d'obtenir un profil dissymétrique quasi identique à celui mesuré. Les coefficients de diffusion calculés avec ces 2 méthodes dans les argiles des nodules sont de 2.5 et 5 *10⁻¹⁷ m².s⁻¹.

nodules avec une forme proche de la réalité. Son défaut vient en revanche du fait qu'il ne prend pas en compte la 3^{ème} dimension contrairement au modèle sphérique 3D. Même si l'équation du modèle sphérique offre une résolution de l'équation de la diffusion en une dimension, sa formulation prend en compte la diffusion du matériel en 3 dimensions. Cela explique certainement pourquoi le D_{Fe} obtenu avec le modèle sphérique est plus petit (2.5 au lieu de 5 *10⁻¹⁷ m².s⁻¹) que celui calculé à partir du modèle numérique 2D de FEMLAB. Les profils sont également représentés sur la figure 71 afin de faciliter la comparaison des deux méthodes. Pour deux D_{Fe} légèrement différents, les résultats sont sensiblement les mêmes d'un modèle à l'autre.

Nous avons ensuite voulu confronter nos estimations à d'autres résultats issus de la littérature. Actuellement, il n'existe pas de données sur le coefficient de diffusion du fer dans des argiles ou autres phyllosilicates. A titre de comparaison, nous avons calculé la diffusion du fer dans les olivines et celle de l'argon dans une phlogopite à partir des données compilées par Brady (1995). Pour cela, nous avons utilisé l'expression typique (équation d'Arrhenius) pour la dépendance à la température du coefficient de diffusion dans les solides :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right)$$

où D_0 ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) est un facteur de fréquence, E_a (J.mole^{-1}) l'énergie d'activation qui est l'énergie nécessaire à créer une lacune et à déplacer un autre atome à l'intérieur, R la constante des gaz parfaits, T (K) la température et D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion. Le D_{Fe} dans l'Olivine et le D_{Ar} dans une Phlogopite calculés à 25 °C sont respectivement de $1.7 \cdot 10^{-47} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et de $7.081 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. A cette T, la diffusion du Fe dans l'olivine est quasi inexistante. Par contre, dans une biotite qui est un phyllosilicate, et donc structurellement proche d'une argile, on obtient un coefficient de diffusion pour l'argon un ordre de grandeur plus petit que celui que nous avons calculé pour le fer dans les argiles. La faible différence entre ces deux coefficients de diffusion indique que nos résultats sont réalistes.

En conclusion de cette étude, nous pouvons grâce aux cartes quantifiées caractériser en 2 dimensions la composition des argiles de départ et des argiles modifiées par la diffusion des différents éléments. Il est possible de repérer dans quelles zones et sur quelles distances les argiles ont pu incorporer des éléments par diffusion du fait des gradients chimiques. Cela permet de visualiser les chemins préférentiels des fluides dans ces argiles (dans la porosité de la matrice ou dans certaines fractures des nodules), de calculer les distances caractéristiques de diffusion des différents éléments dans les différentes phases et de remonter au coefficient de diffusion du fer notamment. Nous pouvons alors contraindre de manière quantitative la diffusivité des éléments dans les phases solides, et déterminer la part de l'hétérogénéité chimique qui résulte de la diffusion, et celle résultant de la cristallisation (e.g. nontronite et oxy-hydroxyde d'Al). Cette perspective est très encourageante même si nous n'avons pas encore entièrement cerné les relations entre la diffusion de certains éléments et les zones de fractures.

Nous espérons à l'avenir estimer la cinétique des différents processus cristallisation - dissolution et les mouvements de matière dans des milieux très hétérogènes chimiquement et

structuralement, à différentes échelles. Les premiers résultats suggèrent que la réactivité chimique et les transports de matière associés sont très significatifs, même dans des systèmes à très basse température. Un résultat spectaculaire est l'oxydation des sphérules de fer métal, et la diffusion du fer assimilé dans les feuillets octaédriques des argiles.

CONCLUSION

Bilan et principaux résultats :

L'objectif de la thèse était d'utiliser des images microsondes de fluorescence X élémentaires afin d'imager et de comprendre les systèmes chimiques complexes que sont les roches métamorphiques et les matériaux utilisés pour le stockage de déchets nucléaires. Cela a nécessité de développer une ***méthodologie*** pour l'acquisition et le traitement des données. Dans un premier temps, nous avons recherché les conditions analytiques du courant électronique de la microsonde les mieux adaptées à l'imagerie de ces roches constituées de minéraux montrant de faibles variations chimiques. Dans un deuxième temps, nous avons ***développé différentes méthodes pour la quantification des analyses***. L'une d'entre elle permet de quantifier des images RX acquises dans les conditions analytiques particulières choisies pour l'imagerie, où les modèles de correction des effets de matrice sont moins bien adaptés. Les images de composition élémentaires représentent une grande masse de données. Leur manipulation et leur visualisation ont nécessité le ***développement d'une « boîte à outils logiciels »*** sous Matlab. Elle offre notamment la possibilité de réaliser des études thermodynamiques en utilisant ***la technique des multi-équilibres*** sur les images de compositions ainsi que divers algorithmes d'optimisation de la fonction $\sum \Delta G$.

Les scripts et les méthodes développés ont ensuite été testés sur des échantillons naturels et issus de l'industrie. Les études des ***métapélites de Sambagawa et du Spitzberg***, métamorphisées le long de gradients géothermiques faibles, ont permis de calculer les ***premières cartes P-T de formation*** des Chl – Phg – Cld et des ***conditions redox du fer*** des Chl. Ces cartes, qui sont en quelque sorte des ***images des équilibres thermodynamiques***, sont très riches d'enseignement sur les phénomènes métamorphiques et sur le contexte géodynamique dont les roches sont issues. Ces résultats peuvent également être représentés dans des diagrammes binaires T vs P afin de dessiner les ***chemins P-T*** des échantillons résolus par un très grand nombre de points.

Les cartes des conditions redox du fer (rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) ont été obtenues par une méthode utilisant les données thermodynamiques des Chl. La méthode a été validée par des mesures directes du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ faites à ***l'ESRF*** par spectroscopie d'absorption des rayons X. Nous avons développé à cette occasion un dispositif expérimental capable d'acquérir très rapidement des milliers de spectres μ -XANES, échantillonnés par plus de 500 mesures d'absorbances, afin de créer après traitement automatique par nos logiciels des ***cartographies des conditions redox***. A terme, ce dispositif sera utilisé en routine sur la ligne

ID-24 (dispersive XAFS) pour cartographier l'état redox des éléments.

Outre le fait que ces résultats renseignent sur l'histoire des unités auxquelles appartiennent ces échantillons, ils sont aussi d'un grand intérêt pour la compréhension des phénomènes métamorphiques à l'échelle du micromètre. Les cartes de composition illustrent remarquablement *la complexité de la croissance des minéraux qui est discontinue et rythmée par la déformation*. La discontinuité est visible aussi bien au niveau des histogrammes des T de formation indiquant plusieurs populations de phases distinctes, que par la juxtaposition sur les images de minéraux de différentes générations due à la déformation. Cette dernière entraîne la cristallisation de nouvelles phases dans les bandes de schistosité et de cisaillement recoupant les phases préexistantes, ou encore crée des microfractures dans lesquelles les phases tardives peuvent cristalliser au contact de plus anciennes lorsque les conditions deviennent cassantes.

Les cartes des équilibres thermodynamiques sont également riches d'enseignement sur la notion de « distances d'équilibre ». Il apparaît sans équivoque que *dans le cas de roches déformées, le critère de contact entre deux minéraux pour calculer des conditions P-T d'équilibre avec la technique des multi-équilibres n'est pas justifié*. En effet, la déformation modifie la géométrie de la roche tout au long de son histoire brouillant ainsi la lecture des distances d'équilibre. Ces cartes de composition mettent en évidence que la *cristallisation des minéraux est principalement contrôlée par la déformation* dans les métapélites de relativement basse T (<550 °C). Les résultats semblent montrer que *les équilibres locaux peuvent exister sur des distances millimétriques* grâce au drainage des cations le long des plans de schistosité et de cisaillement faisant le lien entre les minéraux.

En ce qui concerne l'étude sur l'échantillon du **CEA** modélisant les argiles du champ proche des sites de stockage des déchets nucléaires, notre but était tout d'abord de vérifier si nos méthodes étaient applicables à des roches constituées de minéraux très finement divisés et de caractériser les transformations minéralogiques de ce matériau. Nous avons mis en évidence qu'à très basse T, *le fer sous forme métal* (équivalant du conteneur en acier) *s'oxyde rapidement en présence d'argiles. Le Fe^{2+} libéré en solution change la structure des argiles en diffusant à l'intérieur de leurs feuillets octaédriques*. Le fer n'est pas le seul élément concerné par la transformation des argiles. Des *migrations élémentaires ont été observées pour Si, Al, Ca et Mg* principalement alors que l'analyse en composante principale nous indique que ces quatre éléments plus le fer sont responsables de la quasi-totalité de la

variabilité chimique du système. L'imagerie a également ***révélé les zones en déséquilibre thermodynamique*** où les départs et les arrivées des cations sont privilégiés. Nous montrons que le système tend à se rééquilibrer en partie par le processus de diffusion, même à très basse T (25 °C). ***Nous avons estimé le coefficient de diffusion du fer dans les nodules argileux à partir de deux modèles numériques.*** Ces estimations pourront par exemple être utilisées par le CEA pour créer des modèles numériques prédictifs de l'évolution des argiles de stockage des déchets nucléaires.

D'une manière générale, la caractérisation fine et continue de ces échantillons fournit des informations de premier ordre qui peuvent être utilisées pour contraindre les propriétés thermodynamiques manquantes et améliorer les équations phénoménologiques actuelles. Par exemple, les résultats non réalistes obtenus sur l'échantillon de Sambagawa pour les équilibres Chl-Phg de basse T mettent en doute la validité des données thermodynamiques des Phg. Une explication possible est la présence d'interstratifiés d'argiles et de Phg indétectables à la microsonde. De futures analyses réalisées au MET ou par diffraction des rayons X devraient permettre soit de valider cette hypothèse, soit d'invalidier les données thermodynamiques des Phg. Dans ce cas, l'approche par cartographie sera un support pour l'affinement du modèle thermodynamique des Phg.

Perspectives :

Une des notions importantes manquante lors de nos études sur les roches métamorphiques est ***le temps***. Nous n'avons qu'une information relative sur les âges des phases pour lesquelles nous calculons des conditions P-T de cristallisation. Une application complémentaire serait d'effectuer des datations Argon/Argon in situ sur le potassium des Phg afin d'obtenir ***des cartes P-T-temps_(absolu)-redox-déformation***. Ces datations permettraient de définir des vitesses d'exhumation des roches ou encore sur quelle échelle de temps les roches métamorphiques évoluent. Cependant, cette technique de datation nécessite de posséder une quantité de gaz à analyser minimum pour obtenir des résultats satisfaisants. La difficulté pour les roches métamorphiques consiste alors à trouver des Phg homogènes chimiquement sur des zones suffisamment grandes pour obtenir une quantité d'argon supérieure au seuil critique.

Dans le cadre de l'étude du Spitzberg, nous comptons acquérir de nouvelles images

d'échantillons éparses dans les unités métamorphiques inférieures et supérieures afin de vérifier si l'on obtient le même nombre de populations de T de minéraux et si elles correspondent aux mêmes conditions P-T de cristallisation. Le but est ***d'affiner l'histoire métamorphique de chaque unité***. Nous pourrions ainsi savoir si la déformation a été discontinue pour l'ensemble de l'unité et ce pour quelles conditions P-T.

En ce qui concerne notre collaboration avec le CEA, nous voulons pousser plus en avant nos investigations en réalisant des images sur les échantillons provenant de la modélisation analogique de Stripa, où les profils de diffusion devraient être plus prononcés que ceux de l'échantillon présenté dans cette thèse, puisque la T environnante du confinement des argiles étaient plus importantes (de 80 à 170 °C au lieu de 25 °C). De plus, la modélisation analogique de ***Stripa*** est particulièrement intéressante car elle présente une ***très grande similitude avec un site de stockage réel***, du point de vue de la géométrie (forme et taille) et de la composition chimique (présence de sulfates apportés par les eaux du site) du système et des P et T ambiantes.

Il serait également intéressant d'utiliser le rayonnement synchrotron et la fluorescence des RX pour ***acquérir des images élémentaires précises d'éléments mineurs ou traces***. Nous pourrions alors compléter nos études métamorphiques en vérifiant s'il existe une relation spatiale entre les éléments mineurs et majeurs, observer leur comportement vis-à-vis de la déformation. Cela n'est actuellement pas réalisable avec une microsonde car les temps de comptage nécessaires seraient trop importants.

Les images RX quantifiées se sont révélées être des outils très performants pour l'étude de roches ou de matériaux montrant des variations chimiques spatiales complexes. Les applications présentées dans cette thèse montrent qu'une approche en deux dimensions a permis de mieux comprendre les modalités des phénomènes métamorphiques de basse T. Ce type d'approche 2D s'avère nécessaire pour l'étude de tout objet ne présentant pas de répartition chimique cylindrique.

Un moyen de valoriser au mieux les méthodes développées sera à terme ***de réaliser un logiciel complet*** pour des utilisateurs reprenant l'ensemble du traitement des images RX depuis leur quantification jusqu'à la création de cartes P-T. Ce package présentera deux fonctionnalités principales. La première consistera à transformer les images d'intensités élémentaires en images de composition filtrées pour lesquelles chaque pixel sera attribué à

une phase. Les méthodes de quantification (ZAF, Love & Scott et la méthode de Castaing adaptée), les fonctions d'analyse de clusters utilisées pour la création des masques, ainsi que le programme de filtrage des analyses seront proposés. La deuxième fonctionnalité permettra d'appliquer à ces images la technique des multi-équilibres soit de manière automatique, soit sur des analyses moyennées sur des groupes de pixels, comme nous l'avons fait sur les métapélites de Sambagawa et du Spitzberg. L'ensemble de ces fonctionnalités sera accompagné de fonctions gérant l'affichage des résultats.

BIBLIOGRAPHIE

- Ade H., Zhang X., Cameron S., Costello C., Kirz J., Williams S., 1992. Chemical contrast in X-ray microscopy and spatially resolved XANES spectroscopy of organic specimens. *Science*, 258, 972–975.
- Agard P., Vidal O., Goffé B., 2001. Interlayer and Si content of phengite in HP-LT carpholite bearing metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, 19, 479.
- Agard P., Labrousse, L., Elvevold S., Lepvrier C., 2005. Discovery of Palaeozoic Fe-Mg carpholite (Motalafjella, Svalbard Caledonides) : a milestone for subduction zone gradients. *Geology*, 33, 761-764.
- Ankudinov A. L., Ravel B., Rehr J. J., Conradson S. D., 1998. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B*, 58, 7565–7576.
- Arkai P., Faryad S.W., Vidal O., Balogh K., 2003. Very low-grade metamorphism of sedimentary rocks of the Meliata Unit, Western Carpathians, Slovakia; implications of phyllosilicate characteristics. *International Journal of Earth Sciences*, 92 (1), 68-85.
- Augier R, Agard P., Monie P., Jolivet L., Robin C., Booth-Rea G., 2005. Exhumation, doming and slab retreat in the Betic Cordillera (SE Spain): In-situ $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages and P-T-d-t paths for the Nevado-Filabride complex. *Journal of Metamorphic Geology*, 23 -4, 295.
- Banno S., Sakai C., 1989. Geology and metamorphic evolution of the Sambagawa metamorphic belt, Japan. In: Daly, J.S., Cliff, R.A., Yardley, B.W.D. (Eds.). The Evolution of metamorphic belts. *Geological Society, Special Publications*, 43, 419-532.
- Banno S., Higashino T., Otsuki M., Itaya T., Nakajima T., 1978. Thermal structure of the Sambagawa metamorphic belt in central Shikoku. *Journal of Physics of the Earth*, 26, 345-356.

- Banno S., Sakai C., Higashino T., 1986. Pressure-Temperature trajectory of the Sambagawa metamorphism deduced from garnet zoning. *Lithos*, 19, 51-63.
- Bence A. E., Albee A. L., 1968. Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *Journal of Geology*, 76, 382-403.
- Berman RG. 1988. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. *Journal of Petrology* 29, 445-522.
- Berman RG. 1991. Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique, with petrological applications. *Canadian Mineralogist* 29: 833-855.
- Berry A. J., O'Neill H. St.C., Jayasuriya K. D., Campbell S. J., Foran G. J., 2003. XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*, 88, 967-977.
- Beysac O., Goffé B., Chopin C., Rouzaud J. N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 859-871.
- Bishop H. E., 1966. *Optics and Microanalysis* eds R. Casataing, P. Deschamps, and J. Philibert (Hermann, Paris), p. 153-8.
- Bishop H. E., 1974. *J. Phys.D: Appl. Phys.* 7, 2009-20.
- Bosse V., Ballèvre M., Vidal O., 2002. The garnet isograd in the blueschist-facies metapelites of the Ile de Groix (Armorican Massif, France): a record of ductile thrusting during exhumation. *Journal of Petrology*, 43, 485-510.
- Bousquet R., Goffé B., Vidal O., Oberhänsli R., and Patriat M., 2002. The tectono-metamorphic history of the Valaisan domain from the Western to the Central Alps: New constraints for the evolution of the Alps. *GSA Bulletin*, 114-2, 207-225.

- Brady J. B., 1995. Diffusion data for silicate minerals, glasses, and liquids: in T.H. Ahrens, editor, *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, AGU Reference Shelf 2, American Geophysical Union, Washington, D.C., 269-290.
- Bright D. S., 1992. Visibility of two intermixed phases as a function of grain size and signal to noise: a computer simulation. In Proc. 50th ann. Meeting Electron Microsc. Soc. Amer., ed. G. W. Bailey, J. Bentley and J. A. Small. San Francisco: San Francisco Press, pp. 1610-11.
- Buschert R., Giardina M. D., Merlini A., Balerna A., Mobilio S., 1988. Laboratory EXAFS in a dispersive mode. *Journal of Applied Crystallography*, 21, 79–85.
- Carslaw H.S., Jaeger J.C., 1959. Conduction of heat in solids, Clarendon Press, Oxford, Second edition.
- Castaing R., 1951. Application des sondes electronique à une methode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique., Ph.D thesis, Université de Paris, *publication ONERA*, 55.
- Cathelineau, M., & Nieva, D., 1985. A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 91, 235-244.
- Cathelineau M., 1988. The chlorite and illite geothermometers. *Bottinga, Yan (editor), International congress of geochemistry and cosmochemistr, Chemical Geology*, 70 (1-2), 182.
- Clarke G. L., Daczko N.R. & Nockolds C., 2001. A method for applying matrix corrections to X-ray intensity maps using the Bence-Albee algorithm and Matlab. *Journal of metamorphic Geology*, 19, 635-644.
- Coulon H., 1989. Etude minéralogique et chimique de l'argile de Fourges-Cahaignes (FoCa 7 "Alt"). Synthèse des résultats CEA-SESD Fontenay au Roses, NT 89-40.

- Dallmeyer R. D., Peucat J. J., Hirajima T., Otha Y., 1990. Tectonothermal chronology within a blueschist-eclogite complex, west-central Spitsbergen, Svalbard: evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and Rb/Sr mineral ages. *Lithos*, 24, 291-304.
- De Andrade, Vidal O., V., Lewin E., Brien O., 2006. Quantification of electron microprobe compositional maps of rock thin sections: an optimized method and examples. *Journal of Metamorphic Geology*, submitted.
- De Capitani C., 1994. Gleichgewichtsphasendiagramme: Theorie und software: *European Journal of Mineralogy*, 6, 48.
- Dodson M. H., 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contribution to mineralogy and petrology*, 40, 259-274.
- Drescher H, Reimer L, Seidel H (1970) Backscattering and secondary electron emission of 10–100 keV electrons and correlations to scanning electron microscopy. *Z Angew Phys.* 29, 331–336.
- Duncumb P. & Reed S. J. B., 1968. The calculation of stopping power and backscattering effects in electron probe microanalysis. In Quantitative Electron Probe Microanalysis, ed. K. F. J. Heinrich, NBS spec. publ. 298 (Washington D. C.: US Dept. Commerce) pp. 133-54.
- Enami, M. 1983. Petrology of pelitic schists in the oligoclase-biotite zone of the Sambagawa metamorphic terrain, Japan: phase equilibria in the highest grade zone of the high pressure intermediate type of metamorphic belt. *Journal of Metamorphic Geology*, 1, 141-161.
- Enami M, Wallis S.R. & Banno S., 1994. Paragenesis of sodic pyroxene-bearing quartz schists: implications for the P-T history of the Sambagawa belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116, 182-198.
- Enami M., 1998. P-T path of Sambagawa prograde metamorphism deduced from grossular zoning of garnet. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 97-106.

- Farges F., Brown G. E. Jr., Petit P. E., Muñoz M., 2001. Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part I. A high-resolution and anharmonic analysis of Ni coordination environments in crystals, glasses, and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1665–1678.
- Faure M., 1983b. Eastward ductile shear during the early tectonic phase in the Sambagawa Belt. *Journal of the Geological Society of Japan*, 89, 319-329.
- Faure M., 1985. Microtectonic evidence for eastward ductile shear in the Jurassic orogens of SW Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, 7, 175-186.
- Ganne J., Bussy F., Vidal O., 2003. Multi-stage garnet in the internal Briançonnais basement (Ambin massif, Savoy): new petrological constraints on the blueschist-facies metamorphism in the Western Alps and tectonic implications. *Journal of Petrology*, 44, 1281-1308.
- Gin S., Jollivet P., Mestre J., Jullien M., Pozo C., 2001. French SON 68 nuclear glass alteration mechanisms on contact with clay media. *Applied Geochemistry*, 16 (7-8), 861-881.
- Goffé B., 1982. Définition du faciès à Fe-Mg-carpholite-chloritoïde, un marqueur du métamorphisme de HP-BT dans les métasédiments alumineux. Thèse Doct. Sci. Paris, 2 vol., 212p.
- Goffé B., Bousquet R., 1997. Ferrocapholite, chloritoïde et lawsonite dans les métapélites des unités du Versoyen et du Petit St Bernard (zone valaisanne, Alpes occidentales). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 77, 137-147.
- Guidotti C. V., Sassi F. P., 1998a. Miscellaneous isomorphous substitutions in Na-K micas: a review, with special emphasis to metamorphic micas. *Rend. Fis. Acc. Lincei* 9(9),57-78.
- Guidotti C. V., Yates M. G., 1994. Petrogenetic implications of the Fe³⁺ content of muscovite in pelitic schists. *American Mineralogist*, 79, 793-795.

- Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Fiori C., Lifshin E., 1992. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 2nd Ed., Plenum, New York
- Goto A., Banno S., Higashino T., Sakai S., 2002. Occurrence of calcite in Sambagawa polytactic schists: implications for formation of garnet, rutile, oligoclase, biotite and hornblende. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 255-262.
- Hara I., Hide K., Takuda K., Tsukuda E., Tokuda M., Shioda T., 1977. Tectonic movement in the Sambagawa Belt. In: Hide, H. (Ed.). *The Sambagawa belt*, Hiroshima Univ. Press, 307-330.
- Hara I., Shiota T., Hide K., Okamoto K., Takeda K., Hayasaka Y., Sakurai Y., 1990. Nappe structure of the Sambagawa belt. *Journal of Metamorphic Geology*, 8, 441-456.
- Harland W. B., 1965. The tectonic evolution of the Arctic-North Atlantic Region: Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B., v. 258, p. 59-75.
- Heinrich K. F. J., 1966. X-ray Optics and Microanalysis. Eds R. Castaing, P. Deschamps and J. Philibert (Paris: Hermann) pp 159-67.
- Heinrich K. F. J., 1987. Mass absorption coefficients for electron probe analysis. In *Proc. 11th Int. Congr. on X-ray Optics and microanalysis*, ed. J. D. Brown And R.H. Packwood (London Ont.: Univ. W. Ontario) pp. 67-119.
- Heinrich K. F. J., & Newbury, D. E., 1991. Electron probe quantitation. New York: Plenum press.
- Higashino, T., 1975. Biotite zone of the Sambagawa metamorphic terrain on the Shiragayama area, central Shikoku, Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*, 81, 653-670.
- Higashino, T., 1990a. The higher grade metamorphic zonation of the Sambagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, 8, 413-423.

- Higashino, T., 1990b. Metamorphic zones of the Sambagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*, 9, 703-708.
- Hillier S. & Velde B., 1991. Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Minerals*, 26, 146-168.
- Hirajima T., Hiroi Y., Ohta Y., 1984. Lawsonite and pumpellyite in spitsbergen. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 4, 267-273.
- Hirajima T., Banno S., Hiroi Y & Ohta Y., 1988. Phase petrology of eclogites and related rocks from the Motalafjella high-pressure metamorphic complex in Spitsbergen (Arctic Ocean) and its significance. *Lithos*, 22, 75-97.
- Horsfield W. T., 1972. Glaucophane schists of Caledonian age from Spitsbergen. *Geological Magazine*, 109, 29-36.
- Inui, M. & Toriumi, M. 2002. Prograde pressure-temperature paths in the pelitic schists of the Sambagawa metamorphic belt, SW Japan, 6, 563 - 580.
- Inui, M. & Toriumi, M. 2004. A theoretical study on the formation of growth zoning in garnet consuming chlorite. *Journal of Petrology*, 45, 1369-1392.
- Leoni L., Sartori F., Tamponi M., 1998. Compositional variation in K-white micas and chlorites coexisting in Al- saturated metapelites under late diagenetic to low-grade metamorphic conditions (Internal Liguride Units, Northern Apennines, Italy). *European Journal of Mineralogy*, 10, 1321-1339.
- Lieberman J. & Petrakakis K., 1991. TWEEQU thermobarometry: Analysis of uncertainties and application to granulites from Western Alaska and Austria. *Canadian Mineralogist* 29: 857-887.
- Love G., Scott V.D., 1978. Evaluation of a new correction procedure for quantitative electron probe microanalysis. *Journal of Physics*, D-11, 1369-1376.

- Lytle F. W., Sayers D. E., Stern E.A., 1975. Extended X-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results. *Physical Review B*, 11, 4825–4835.
- Mac Kerrow W. S., Dewey J. F., Scotese C. R., 1991. The Ordovician and Silurian development of the Iapetus Ocean. *Paleontology*, 44, 165-178.
- Marayuma S., Liou J. G., Terabayashi M., 1996. Blueschist and eclogites of the world and their exhumation. *International geology review*, 38, 485-594.
- Marmo B. A., Clarke G. L., Powell R., 2002. Fractionation of bulk rock composition due to porphyroblast growth: effects on eclogite facies mineral equilibria, Pam Peninsula, New Caledonia. *Journal of metamorphic Geology*, 20, 151-165.
- Massonne H. J. & Schreyer W., 1987. Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 96, 212-224.
- Merino E., Ransom B., 1982. Free energies of formation of illite solid solutions and their compositional dependence. *Clays and Clay minerals*, 30, 29-39.
- Mosar J., Eide E. A., Osmundsen P. T., Sommaruga A., Torsvik T. H., 2002. Greenland-Norway separation: a geodynamic model for the North Atlantic: *Norwegian Journal of Geology*, 82, 281-298.
- Muñoz M., 2003. Behavior of network formers and modifiers in hydrated magmas, *Ph.D.*, 260 pp., Univ. Marne-la-Vallée, France.
- Muñoz M., Bureau H., Malavergne V., Ménez B., Wilke M., Schmidt C., Simionovici A., Somogyi A., Farges F., 2005. In situ speciation of nickel in hydrous melts exposed to extreme conditions. *Physica Scripta*, T115, 921–922.

- Otha Y., Hirajima T., Hiroi Y., 1986. Caledonian high-pressure metamorphism in central western Spitsbergen. *Geological Society of America*, 164, 205-214.
- Papillon F., Jullien M., Bataillon C., 2003. Carbon steel behaviour in compacted clay : two long term tests for corrosion prediction. In Prediction of the long term corrosion behaviour in nuclear waste systems. Féron and MacDonald Eds., European Federation of Corrosion Publications, n°36, 439-454, Maney Publishing, UK.
- Parra T., Vidal O. & Agard P., 2002. A thermodynamic model for Fe-Mg dioctahedral K-white micas using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **143**, 706-732.
- Parra T., Vidal O. & Theye T., 2005. Experimental data on the Tschermak substitution in Fe-chlorites. *Am. Mineral.*, 90, 359-370.
- Pascarelli S., Neisius T., De Panfilis S., 1999. Turbo-XAS: Dispersive XAS using sequential acquisition. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6, 1044–1050.
- Pfalzer P., Urbach J.-P., Klemm M., Horn S., 1999. Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra, *Physical Review B*, 60, 9335–9339.
- Philibert J. & Tixier R., 1975. Physical aspects of electron microscopy and microbeam analysis, Siegel B. M. and Beaman, D. R., eds, J. Wiley, New York, 333.
- Pouchou JL & Pichoir F. 1985. "PAP" $\phi(\rho Z)$ procedure for improved quantitative microanalysis: In: *Microbeam Analysis*. Armstrong, JT (Ed.), 104-106.
- Reed ,S. J. B., 1996. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge University Press.

- Rimmelé G., Parra T., Goffé B., Oberhänsli R., Jolivet L., and Candan O., 2004. Exhumation paths of high pressure-low temperature rocks from the Lycian Nappes and the Menderes Massif (SW Turkey): a multi-equilibrium approach, *Journal of Petrology*, doi. 10.1093/petrology/egh092.
- Sayers D. E., Lytle F. W., Stern E. A., 1970. Point scattering theory of X-ray K-absorption fine structure. *Advances in X-ray Analysis*, 13, 248–271.
- Shulman R.G., Yafet Y., Eisenberger P., Blumberg W. E., 1976. Observation and interpretation of x-ray absorption edges of iron compounds and proteins. *Proceedings of the National Academy of Science*, 73, 1384–1388.
- Sutton S. R., Bajt S., Delaney J., Schuze D., Tokunaga T., 1995. Synchrotron x-ray fluorescence microprobe: Quantification and mapping of mixed valence state samples using micro-XANES. *Review of Scientific Instruments*, 66, 1464–1467.
- Teo B. K., 1986. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (ninth edition), in *Inorganic Chemistry Concepts*, edited by Springer, pp. 349, Berlin.
- Tinkham D. K. & Ghent E. D., 2005. XRMapAnal; a program for analysis of quantitative X-ray maps. *American Mineralogist*, 90, 737-744.
- Toriumi M., Masui M., 1986. Strain patterns in the Sanbagawa and Ryoke paired metamorphic belts, Japan. *Geological Society of America Memoir*, 164, 387-394.
- Torsvik T. H., Van der Voo R., Meert J. G., Mosar J., Walderhaug H. J., 2001. Reconstructions of the continent around the North Atlantic at about the 60th parallel. *Earth and Planetary Science Letters*, 187, 55-69.
- Trotet F., Vidal O., Jolivet L., 2001. Exhumation of Syros and Sifnos metamorphic rocks (Cyclades, Greece); new constraints on the P-T paths. *European Journal of Mineralogy*, 13 (5), 901-920.

- Vidal O., Goffé B., Theye T., 1992. Experimental study of the stability of sudoite and magnesiocarpholite and calculation of a new petrogenetic grid for the system FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Journal of Metamorphic Geology*, 10, 603-614.
- Vidal O., Goffé B., Bousquet R., Parra T., 1999. Calibration and testing of an empirical chloritoid-chlorite Mg-Fe exchange thermometer and thermodynamic data for daphnite. *Journal of Metamorphic Geology*, 17, 25-39.
- Vidal O. & Parra T. 2000. Exhumation paths of high pressure metapelites obtained from local equilibria for chlorite-phengite assemblages. *Geological Journal*, 35, 139-161.
- Vidal, O., Parra, T. & Trotet, F. 2001. A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100-600°C, 1-25 kbar range. *American Journal of Science*, 6, 557-592.
- Vidal, O., Parra T., Vieillard P. ,2005. Experimental data on the Tschermak solid solution in Fe-chlorites: Application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*, 90, 359-370.
- Vidal, O., De Andrade, V., Lewin, E., Munoz, M., Parra, T, Pascarelli S., 2006. P-T-deformation-Fe³⁺/Fe²⁺ mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping. Application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt. *Journal of Metamorphic Geology*, submitted.
- Wallis S. R., 1990. The timing of folding and stretching in the Sambagawa belt: the Asemigawa region, central Shikoku. *Journal of the Geological Society of Japan*, 96(5), 345-352.
- Wallis S. R., Banno S., Radvanec M., 1992. Kinematics, structure and relationship to metamorphism of the east-west flow in the Sambagawa belt, southwest Japan. *The Island Arc*, Thematic articles, 1, 176-185.

- Wallis S.R., 1998. Exhuming the Sambagawa metamorphic belt; the importance of tectonic discontinuities. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 83-95.
- Wang G. F., Banno S., 1987. Non-stoichiometry of interlayer cations in micas from low- to middle grade metamorphic rocks in the Ryoke and the Sambagawa belts, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 97, 313-319.
- Wilke M., Farges F., Petit P.-E., Brown G. E. Jr., Martin F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86, 714–730.
- Yagi K., Takeshita T., 2002. Regional variation in exhumation and strain rate of the high-pressure Sambagawa metamorphic rocks in central Shikoku, southwest Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 633 - 647.